



**Eduardo Manuel  
Machado Ventura**

**Espumas de alumínio reforçadas com nanotubos de carbono**



**Universidade de  
Aveiro  
Ano 2014**

**Departamento de Engenharia Mecânica**

**Eduardo Manuel  
Machado Ventura**

**Espumas de alumínio reforçadas com nanotubos de  
carbono**





**Universidade de  
Aveiro  
Ano 2014**

Departamento de Engenharia Mecânica



universidade de aveiro  
serviços de biblioteca,  
informação documental  
e museologia

**Eduardo Manuel  
Machado Ventura**

## **Espumas de alumínio reforçadas com nanotubos de carbono**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica da Doutora Isabel Maria Alexandrino Duarte, Investigadora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro e do Doutor José Maria da Fonte Ferreira, Professor Associado c/ Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho a todos os que me são queridos e ajudaram a concretizar este projecto...

## O júri

Presidente

**Prof<sup>a</sup>. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia**  
Professora auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Vogais

**Doutora Susana Maria Henriques Olhero**  
Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

**Doutora Isabel Maria Alexandrino Duarte**  
Investigadora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro  
(orientador)

## Agradecimentos

Este trabalho, em que se procurou potenciar as propriedades das espumas de alumínio com a incorporação de nanotubos de carbono (CNTs), não resultou só de um empenho individual, mas sim de um conjunto de esforços que o tornaram possível. Sem essas ajudas teria sido muito mais difícil chegar ao fim desta etapa que representa um importante marco na minha vida pessoal e profissional. Desta forma, manifesto a minha gratidão a todos os que estiveram presentes nos momentos de angústia, de ansiedade, de insegurança, de exaustão e de satisfação.

À minha orientadora, Doutora Isabel Duarte, pela forma como me orientou, pelo entusiasmo, motivação, apoio e confiança. É de igual modo, importante referir, ainda, a disponibilidade e o envolvimento permanente neste trabalho que se tornou essencial para a sua concretização.

Ao Prof. Doutor José Maria Ferreira, pela disponibilidade na orientação e apoio em decisões importantes, e pela criação de condições práticas que tornaram este projecto exequível.

Ao Doutor Hugo Fernandes, à Dr.<sup>a</sup> Paula Torres, Dr.<sup>a</sup> Catarina Marques, Doutor Victor Neto, e em especial à Doutora Susana Olhero pelo auxílio na utilização de equipamentos que me eram desconhecidos. À Doutora Paula Marques e ao Eng.<sup>o</sup> Nuno Almeida pela utilização do Liofilizador usado neste trabalho.

Às empresas Flex2000 (Ovar), Termolab (Águeda), Funfrap (Cacia) e Oficinas Neto (Aveiro), pelo uso das suas instalações e de equipamentos, em especial ao Eng.<sup>o</sup> Silvío Costa e à Eng.<sup>a</sup> Marcela Reis da Flex2000, ao Eng.<sup>o</sup> Francisco Simões e ao Eng.<sup>o</sup> Pedro Simões da Termolab, ao Sr.<sup>o</sup> Rui Mendes da Funfrap, à Eng.<sup>a</sup> Ana Graça do DEM, e ainda ao Eng.<sup>o</sup> Miguel Neto e ao Sr.<sup>o</sup> Alberto Oliveira Neto das Oficinas Neto.

Ao DEM/TEMA e ao DEMAC/CICECO pelas condições laboratoriais e financeiras que tornaram possível este trabalho.

À minha família e meus amigos, pela minha ausência durante estes tempos conturbados, mas também pela paciência e dedicação e motivação com que me apoiaram.



## Palavras-chave

Espumas de alumínio, Nanotubos de carbono, Pulverotecnologia, Processamento coloidal, Granulação de pós por aspersão-congelamento-liofilização

## Resumo

Este trabalho procurou potenciar as propriedades das espumas metálicas, já de si interessantes, através da incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) uniformemente distribuídos na matriz metálica, de modo a obter uma nova geração de materiais porosos com propriedades extraordinárias. As espumas metálicas de estrutura porosa fechada e leve são materiais com potencialidades de serem usados na produção de componentes estruturais ultraleves para aplicações industriais relacionadas com absorção de energia e amortecimento sonoro, em particular para as indústrias automóvel e aeroespacial. A incorporação de pequenas quantidades de MWCNTs e a sua distribuição uniforme na matriz metálica através de um processo inovador que combina o método de Pulverotecnologia com o processamento coloidal, permitiu melhorar as propriedades das espumas compósitas, quando comparadas com as espumas de alumínio tradicionais. O novo método de produção de espumas metálicas reforçadas com MWCNTs supera as limitações das escassas tentativas até agora feitas para alcançar este objectivo. Neste trabalho utilizaram-se pós de uma liga de alumínio (AlSi12), como matriz, de hidreto de titânio ( $TiH_2$ ), como agente expensor, e MWCNTs funcionalizados com o grupo carboxilo  $-COOH$ . Todos os componentes foram caracterizados por recurso a diversas técnicas (DRX, ATD/ATG, SEM, EDX, entre outras). Os MWCNTs foram dispersos em meio aquoso com a ajuda de um dispersante adequado (*Nanosperse AQ*), sob agitação mecânica e ultra-sónica. Os pós de AlSi12 e  $TiH_2$  foram dispersos em outra suspensão aquosa e depois adicionados à suspensão de MWCNTs. A mistura coloidal resultante foi homogeneizada e posteriormente usada para a obtenção de grânulos por aspersão sobre azoto líquido seguida de liofilização (*Freeze granulation*). Este método permite preservar o elevado grau de homogeneidade conseguido na mistura coloidal. Os grânulos assim obtidos foram prensados a quente ( $400^\circ C$ ) sob uma carga aplicada de 20 ton para obter corpos de prova do material precursor (diâmetro: 30 mm, altura: 5 mm) de boa qualidade para a produção de espumas de alumínio reforçadas com nanotubos de carbono. Através de medidas de microdureza verificou-se que esta propriedade aumentou de  $60.08 \pm 5.18$  HV (espumas de AlSi12 sem nanotubos) para  $93.4 \pm 19.30$  HV (atingindo valores de 135 HV), no caso das novas espumas reforçadas com MWCNTs.

## Keywords

Aluminium foams, Carbon nanotubes, Powder metallurgy, Colloidal processing, Freeze granulation

## Abstract

This study sought to further enhance the already fascinating properties of metallic foams by incorporating multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) uniformly distributed in the metal matrix to obtain a new generation of porous materials with extraordinary properties. The metallic lightweight foams with a closed porous structure are materials with potential to be used in the production of ultra-light aircraft structural components for industrial applications related to energy absorption and sound-damping, particularly in the automotive and aerospace industries. The incorporation of small amounts of MWCNTs and their uniform distribution in the metallic matrix by an innovative process that combines the Powder Metallurgy method with colloidal processing enabled to improve the properties of composite foams in comparison to current aluminum foams. The new method of producing metal foams reinforced with MWCNTs overcomes the limitations of the few attempts made so far to achieve this goal. This work was done using powder of an aluminum alloy (AlSi12), as matrix, titanium hydride ( $\text{TiH}_2$ ) as blowing agent, and MWCNTs functionalized with the carboxyl group  $-\text{COOH}$ . All components were characterized by using different techniques (XRD, DTA / TGA, SEM, EDS, etc.). The MWCNTs were dispersed in aqueous medium with the aid of a suitable dispersant (*Nanosperse AQ*) under mechanical and ultrasonic stirring. The powders of AlSi12 and  $\text{TiH}_2$  were dispersed in another aqueous suspension and then added to the suspension of MWCNTs. The resulting colloidal mixture was homogenized and subsequently used to obtain granules by Freeze granulation (spraying into liquid nitrogen followed by lyophilization). This method allows preserving the high degree of homogeneity achieved in the colloidal mixture. The granules thus obtained were hot pressed ( $400^\circ\text{C}$ ) under an applied load of 20 tons to obtain test samples of the precursor material (diameter: 30 mm, height: 5 mm) of good quality for the production of aluminum foams reinforced with carbon nanotubes. Microhardness measurements revealed that this property has increased from  $60.08 \pm 5.18$  HV (foams AlSi12 without nanotubes) to  $93.4 \pm 19.30$  HV (with some values reaching 135 HV), in the case of new foams reinforced with MWCNTs.



# Índice

Lista de Tabelas .....	iii
Lista de Figuras .....	v
Lista de abreviaturas e símbolos .....	xi
Capítulo 1 .....	1
1.1. Motivação.....	1
1.2. Enquadramento.....	2
1.3. Objectivos .....	2
1.4. Guia de Leitura .....	3
Capítulo 2 .....	5
2.1. Espumas Metálicas .....	5
2.1.1. Introdução.....	5
2.1.2. Processos de fabrico.....	7
2.1.2.1 Métodos de expansão directa .....	8
2.1.2.2 Método de expansão indirecta .....	10
2.1.3. Propriedades .....	13
2.1.4. Aplicações.....	16
2.2. Nanotubos de carbono .....	19
2.2.1. Introdução.....	19
2.2.2. Processos de fabrico.....	22
2.2.3. Propriedades .....	28
2.2.4. Aplicações.....	28
2.3. Compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs .....	29
2.3.1. Introdução.....	29
2.3.2. Processos de fabrico.....	30
2.3.2.1 Pulverotecnologia .....	31
2.3.2.2 Métodos de fusão e infiltração .....	35
2.3.2.3 Pulverização térmica .....	37
2.3.2.4 Electrodeposição química.....	37
2.3.3. Propriedades .....	38

2.3.4. Aplicações.....	41
Capítulo 3 .....	43
3.1. Materiais .....	43
3.1.1. Pós.....	43
3.1.2. Nanotubos de carbono .....	44
3.1.3. Aditivos de processamento e meio dispersante .....	44
3.2. Métodos de caracterização .....	45
3.2.1. Difracção de raios-X .....	45
3.2.2. Distribuição granulométrica.....	45
3.2.3. Potencial zeta .....	47
3.2.4. Testes de sedimentação.....	48
3.2.5. Análises térmicas .....	49
3.2.6. Microscopia óptica .....	50
3.2.7. Microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia por dispersão de energia..	50
3.2.8. Microscopia térmica.....	51
3.2.9. Densidade .....	52
3.2.10. Microdureza <i>Vickers</i> .....	53
3.2.11. Viscosidades das Suspensões .....	54
3.3. Equipamentos principais .....	55
3.3.1. Granulador de pós por aspersão-congelamento e liofilizador.....	55
3.3.2. Prensa a quente (Pressão máxima de 200 bar) e matriz de aquecimento.....	57
3.3.3. Concepção, desenvolvimento e construção de uma nova prensa a quente .....	58
3.3.4. Forno de expansão.....	59
3.4. Descrição detalhada do processo.....	60
Capítulo 4 .....	61
4.1. Propriedades do pó de liga de alumínio .....	61
4.2. Propriedades do pó de hidreto de titânio .....	64
4.3. Propriedades dos nanotubos de carbono.....	68
4.4. Optimização reológica de suspensões .....	71
4.4.1. Aditivos de processamento.....	72
4.4.2. Comportamento reológico das suspensões.....	75
4.5. Processamento e propriedades dos grânulos .....	77
4.6. Processamento e propriedades do material precursor.....	85
4.7. Processamento e propriedades das novas espumas de liga de alumínio reforçadas com nanotubos de carbono .....	92
4.8. Comparação entre o método tradicional de fabrico espumas metálicas e o novo método.....	95
Capítulo 5 .....	97
Capítulo 6 .....	99



# Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Propriedades de espumas de estrutura fechada [adaptado de 23].....14

Tabela 2.2 Propriedades dos nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) [38–40] ....28

Tabela 2.3. Vantagens e desvantagens da dispersão dos CNTs pelas várias técnicas de dispersão dos CNTs nos pós metálicos [49].....33

Tabela 2.4. Tensão Superficial de vários metais e a sua molhabilidade nos CNTs [44, 51]. ... 37

Tabela 2.5. Potenciais aplicações de compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono [52]. .....41

Tabela 3.1. Principais características do pó de liga de alumínio .....43

Tabela 3.2. Principais características do pó de hidreto de titânio. ....43

Tabela 3.3. Principais características do nanotubos de carbono de parede múltipla. ...44

Tabela 4.1. Variação da densidade e da microdureza *Vickers* dos diferentes tipos de material precursor com a carga aplicada.....88

# Lista de Figuras

Figura 2.1. Figura reproduzida da patente francesa de 1926, mostrando o núcleo de espuma (A) e a superfície externa densa (B) [1].	5
Figura 2.2. Métodos de fabrico das espumas metálicas [10].	7
Figura 2.3. Variação da densidade e do tamanho dos poros celulares para os principais métodos de fabrico de espumas metálicas [10, 11].	7
Figura 2.4. Expansão directa do metal fundido através da adição de gás [11].	9
Figura 2.5. Expansão directa do metal fundido através da adição de agente expensor (Alporas) [adaptado de 11].	9
Figura 2.6. Método de pulverotecnologia [9].	10
Figura 2.7. Exemplo de uma espuma de alumínio obtida pelo método de pulverotecnologia, visualizando-se a sua estrutura interna constituída por poros celulares fechados e a película fina de metal densa que se forma à sua volta [17].	12
Figura 2.8. Morfologia das espumas metálicas. (a) Espuma de estrutura aberta [25]. (b) Espuma de estrutura fechada [3].	13
Figura 2.9. Curva de compressão típica de uma espuma metálica [11].	15
Figura 2.10. (a) Filtro para remoção de óleos em ares quentes (b) Tanque constituído por uma espuma de alumínio de estrutura aberta para armazenamento e transporte de azoto líquido [26].	16
Figura 2.11. Potenciais aplicações estruturais das espumas metálicas no sector automóvel [10].	17
Figura 2.12. (a) Centro de Congressos de Vancouver [27] e (b) componente de decoração [28].	18
Figura 2.13. (a) Estrutura de amortecimento ao impacto implementada num eléctrico, num sistema COMBINADO [8] e (b) Pistão de travões com núcleo em espuma de alumínio [28].	19



Figura 2.14. Representação esquemática da estrutura dos nanotubos de carbono: (a) de carbono de parede simples (SWCNT); (b) de carbono de parede múltipla (MWCNT) [33].	21
Figura 2.15 Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: “cadeira de braços ou poltrona” ( <i>armchair</i> ), zigue-zague” (zig-zag) e quirais ( <i>chiral</i> ) [33].	22
Figura 2.16. Principais métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono A) funcionalização em defeitos estruturais, B) funcionalização covalente das paredes laterais, C) funcionalização não-covalente utilizando surfactantes, D) funcionalização não-covalente E) funcionalização endohédrica [adaptado de 30].	27
Figura 2.17. Problemas dos CNTs em matriz metálica de Al [43].	30
Figura 2.18. Principais métodos de fabrico dos compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs [44].	31
Figura 2.19. Distribuição e dispersão dos CNTs nas partículas de um pó metálico usando o método da moagem de alta energia (a), moagem de baixa energia (b) e por via húmida (c) [49].	33
Figura 2.20. (a) Prensagem uniaxial a quente da mistura de pós- CNTs (b) Extrusão a quente e extrusão angular. (c) Laminagem [44].	34
Figura 2.21. Sinterização por faísca de plasma [44].	34
Figura 2.22. (a) Método de fusão (b) Método de infiltração [43].	35
Figura 2.23. a) Definição do ângulo de contacto entre uma gota de líquido e um CNT b) ângulo de contacto ente uma gota de alumínio e um substrato de grafite [43].	36
Figura 2.24. Ângulos de Molhabilidade [43].	36
Figura 2.25. Processo de deposição dos iões metálicos e de CNTs [44].	38
Figura 2.26. Variação da tensão normalizada (a) e do Módulo de <i>Young</i> normalizado (b) em função da percentagem de CNTs, obtidas por processos idênticos [adaptado de 43].	39
Figura 2.27. Aumento das propriedades mecânicas de diferentes compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs em função da percentagem em volume de CNTs, obtidos através de diferentes métodos de fabrico [52].	40
Figura 2.28. Variação do coeficiente de expansão térmica (CET) em função da percentagem de CNTs [44].	40
Figura 3.1. Autoclave usada contendo a solução aquosa de 1.5wt.% de PVA.	45

Figura 3.2. Representação esquemática de uma análise de difracção de Raio-X. ....	45
Figura 3.3. (a) Equipamento <i>Coulter LS 230</i> (modelo óptico <i>Fraunhofer</i> ); (b) Representação esquemática da medição do tamanho de partículas. ....	46
Figura 3.4. Peneiros usados na obtenção da granulometria dos grânulos.....	47
Figura 3.5. a). Equipamento de medição do Potencial Zeta <i>Zetasizer NanoZS</i> ( <i>Malvern</i> , Reino Unido); b) Célula capilar.....	48
Figura 3.6. Equipamentos laboratoriais usados: a) Agitador mecânico <i>Turrax</i> ; b) Agitador por ultra-sons. ....	49
Figura 3.7. Equipamentos usados para a análise térmica: a) <i>Setaram Labsys<sup>TM</sup> TG-DSC16</i> ; b) <i>Netzsch STA 409 EP</i> .....	49
Figura 3.8. Microscópio óptico <i>Nikon Eclipse3 LV 150</i> . ....	50
Figura 3.9. Microscópio electrónico de varrimento ( <i>Hitachi</i> , modelo <i>SU-70</i> ). ....	51
Figura 3.10. Microscópio térmico ( <i>Leitz</i> , <i>2A</i> ). ....	52
Figura 3.11. Picnómetro de Hélio <i>Quantachrome</i> . ....	53
Figura 3.12. Equipamento para medir microdureza <i>Vickers</i> ( <i>Shimadzu HMV-200</i> ). ..	54
Figura 3.13. a)Viscosímetro <i>Brookfield modelo DV II + Pro</i> b) pinos 63, 62 e célula (Cortesia Flex2000). ....	55
Figura 3.14. Representação esquemática do princípio de funcionamento de um granulador por aspersão-congelamento-liofilização [58]. ....	56
Figura 3.15. (a, b) Granulador por aspersão-congelamento ( <i>LS-2, PowderPro AB</i> ) e (c) liofilizador usados neste trabalho. ....	57
Figura 3.16. (a) Prensa de pratos paralelos; (b) Matriz de aquecimento. ....	58
Figura 3.17. (a) Vista geral da nova prensa a quente desenvolvida e construída especificamente para este trabalho; (b) Visualização do forno; (c) Matriz de aquecimento..	59
Figura 3.18. Fluxograma do procedimento experimental adoptado neste trabalho. ....	60
Figura 4.1. Micrografias de SEM de pós de alumínio em diferentes magnitudes: (a) vista geral; (b) vista mais detalhada.....	62
Figura 4.2. Curva de distribuição granulométrica do pó de liga de AlSi12 usado neste trabalho.....	62
Figura 4.3. Curvas ATG/ATD para o pó de AlSi12 estudado. ....	63
Figura 4.4. Microscopia térmica de um compactado de pó de AlSi12 obtido pela combinação de uma prensagem uniaxial a frio (200 bar, 5 minutos), seguido de aquecimento até 400 °C, mantendo-se durante 40 minutos a esta temperatura, e de uma prensagem a quente (200 bar, 25 minutos). ....	64



Figura 4.5. Micrografia obtida por SEM da amostra de prensado de pó de AlSi12, após o ensaio de microscopia térmica, com a visualização do aspecto geral do “poro celular” gerado (a) e da sua superfície (b).....	64
Figura 4.6. Micrografias de SEM do pó de TiH <sub>2</sub> (tal e qual como recebido) e de uma partícula evidenciando a sua superfície.....	65
Figura 4.7. Curvas de distribuição granulométrica do pó de liga de AlSi12 antes e após pré-oxidação. ....	66
Figura 4.8. Nível de oxidação do pó de TiH <sub>2</sub> antes (a) e após pré-oxidação (b). ....	66
Figura 4.9. Espectro de difração de raio-X do pó de TiH <sub>2</sub> recebido e após ser submetido a um tratamento de oxidação (480°C, 180 min).....	67
Figura 4.10. Aspecto do pó de TiH <sub>2</sub> , após oxidação.....	67
Figura 4.11. ATG/ATD curvas de pó de TiH <sub>2</sub> , antes e após pré-oxidação, submetidos a uma atmosfera de ar, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. ....	68
Figura 4.12. Micrografias obtidas por SEM (a, b) e TEM (c).....	69
Figura 4.13. Variação do potencial Zeta em função do pH, da suspensão de MWCNTs–COOH em água e PVA, com e sem <i>Nanosperse AQ</i> . ....	70
Figura 4.14. Testes de sedimentação usando o Dolapix CE64 (a), detergente (b) e Nano Sperse AQ (c). ....	73
Figura 4.15. Testes de sedimentação numa solução aquosa de PVA, na ausência e na presença de <i>Nanosperse AQ</i> .....	74
Figura 4.16. Aumento das pontes de hidrogénio na superfície dos grãos de alumínio [48]..	75
Figura 4.17. Mistura de pós de AlSi12 e TiH <sub>2</sub> dispersa numa solução aquosa de 1,5 wt.% de PVA; (a) Aspecto geral das suspensões; (b) Curvas de viscosidades de suspensões com diferentes concentrações de sólidos na ausência de <i>Nanosperse AQ</i> ; (c) Curvas de viscosidades de suspensões com 49 vol.% de sólidos e com diferentes concentrações de <i>Nanosperse AQ</i> .....	76
Figura 4.18. Aspecto de grânulos de diferentes granulometrias obtidos por granulação por aspersão e congelamento, seguido de liofilização e peneiração.....	79
Figura 4.19. Curva da distribuição de grânulos precursores (contendo pós de AlSi7 e de TiH <sub>2</sub> , e de 0,5 wt.% MWCNTS).....	79
Figura 4.20. Micrografias obtidas por SEM de grânulos de diferentes tamanhos contendo 0,5 wt.% de MWCNTs funcionalizados com carboxílicos (–COOH), (à esquerda); Aspectos detalhados da superfície dos grânulos (à direita) evidenciando a distribuição uniforme dos MWCNTs.....	80

Figura 4.21. Micrografias de SEM mostrando o aspecto geral de um grânulo (G-0) (a); um detalhe da sua superfície (b); a mesma zona em (b) mas mais ampliada (c); e o mapa EDX que permite visualizar as partículas de $\text{TiH}_2$ sobre uma partícula alongada de $\text{AlSi12}$ .....	81
Figura 4.22. Curvas de ATG/ATD de grânulos, com e sem MWCNTs, submetidos a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosferas de ar (a); oxigénio (b); árgon (c). .	83
Figura 4.23. Espectros de difracção de raios-X de grânulos sem MWCNTs (G-0)(a); e com MWCNTs (G-05) (b), antes e depois de submetidos a tratamentos térmicos a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosferas de ar, oxigénio e árgon. ....	84
Figura 4.24. Materiais precursores obtidos a partir de mistura homogénea de pós ( $\text{AlSi12} + \text{TiH}_2$ ) (a), de grânulos de G-0 (b) de grânulos de G-05 (c).....	86
Figura 4.25. Variação da densidade e microdureza <i>Vickers</i> das amostras em função da carga aplicada.....	87
Figura 4.26. Visualização de uma indentação num material precursor obtido neste trabalho. .	88
Figura 4.27. Amostras de materiais precursores (30 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) obtidas a partir da mistura de pós (#AT2 e #AT3, a), de grânulos G-0 (#R7 e #R8, b), de grânulos G-01 (#C01-1 e #C01-2, c), e de grânulos G-05 (#C05-9 e #C05-10, d). .	90
Figura 4.28. Morfologia das superfícies de fractura de amostras de materiais precursores obtidos a partir de grânulos G-0 (a) e G-05 (b). ....	90
Figura 4.29. Amostras de materiais precursores obtidos a partir da simples mistura homogénea de pós de $\text{AlSi12}$ e $\text{TiH}_2$ (a), a partir de grânulos sem MWCNTs (b) e com 0.1 wt.% (c) e 0.5 wt.% de MWCNTs (d), observados usando o microscópio óptico.....	91
Figura 4.30. Estrutura interna das espumas metálicas.....	92
Figura 4.31. Imagens representativas do processo de expansão do material precursor G-05 aquecido a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , obtidas por microscopia térmica. ....	93
Figura 4.32. Superfícies da parede celular de poros de espumas G-0 (a) e G-05 (b, c). .	93
Figura 4.33. Micrografias SEM da superfície interna de um poro de uma espuma G-05 revelando a presença dos nanotubos de carbono e da sua distribuição homogénea na matriz. ....	94
Figura 4.34. Representação esquemática da indentação (indicada pela letra X) em paredes celulares de espumas de $\text{AlSi12}$ não reforçada (G-0) e reforçada nanotubos (G-05). ....	94
Figura 4.35. Proposta de novo processo de fabrico de espumas de alumínio reforçadas com MWCNTs.....	95





## Lista de abreviaturas e símbolos

ATD	Análise térmica diferencial
ATG	Análise térmica gravimétrica
CET	Coefficiente de expansão térmica
CNT(s)	Nanotubo(s) de carbono (do inglês <i>carbon nanotube(s)</i> )
CVD	Deposição Química de Vapor (do inglês <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
DVD	Deposição Directa de Vapor (do inglês <i>Direct Vapour Deposition</i> )
DWCNT(s)	Nanotubo(s) de carbono de dupla parede (do inglês <i>Double-walled nanotube(s)</i> )
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (do inglês <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> )
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourie (do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
HSM	Microscopia térmica (do inglês <i>Hot-Stage Microscopy</i> )
MM	Matriz Metálica
MWCNT(s)	Nanotubo(s) de carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>Multi-wall carbon nanotube(s)</i> )
PEG	Polietileno glicol
PM	Tecnologia dos pós e/ou Pulverotecnologia (do inglês <i>Powder Metallurgy</i> )
PVA	Álcool Polivinílico
PVD	Deposição Física de Vapor (do inglês <i>Physical Vapour Deposition</i> )
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning electron microscope</i> )
SPS	Sinterização por faísca de plasma (do inglês <i>Spark plasma sintering</i> )



SWCNT(s)	Nanotubo(s) de carbono de paredes simples (do inglês <i>Single-wall carbon nanotube(s)</i> )	
wt. %	Percentagem em Peso	
vol. %	Percentagem em Volume	
$\rho/\rho_s$	Densidade Relativa	
$\rho$	Densidade	g/m <sup>3</sup>
E	Módulo de Young	Pa
G	Tensão de Corte	Pa
K	Módulo de massa	Pa
E <sub>f</sub>	Módulo de Flexão	Pa
$\nu$	Coefficiente de Poisson	
$\sigma_c$	Resistência à compressão	Pa
$\sigma_y$	Limite de elasticidade à tracção	Pa
$\sigma_t$	Resistência à tracção	Pa
$\sigma_{MOR}$	MOR	Pa
$\sigma_e$	Limite de endurecimento	Pa
$\varepsilon_D$	Extensão de densificação	
$\varepsilon_f$	Ductilidade à tensão	
$\eta_e$	Coefficiente de perda	%
H	Dureza	Pa
$c_p$	Calor específico	J/kg.K
$\lambda$	Exponencial térmico	10 <sup>-6</sup> /K
L	Calor latente	k/kg
R	Resistividade	$\Omega.m$
Ag	Prata	
Al	Alumínio	
Ar	Árgon	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno	
CH <sub>4</sub>	Metano	
Co	Cobalto	

Cs	Césio
Fe	Ferro
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	Ferroceno
Ga	Gálio
H, $\text{H}_2$	Hidrogénio
$\text{H}_2\text{SO}_3$	Ácido Sulfuroso
HCl	Ácido clorídrico
He	Hélio
Hg	Mercúrio
$\text{HNO}_3$	Ácido Nítrico
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Rb	Rubídio
S	Enxofre
SiC	Carboneto de silício
Te	Telúrio
$\text{TiH}_2$	Hidreto de titânio

## Capítulo 1

# Notas Introdutórias

### 1.1. Motivação

O tema das espumas de ligas de alumínio reforçadas com nanotubos de carbono foi-me apresentado como uma das propostas da orientadora Doutora Isabel Duarte levando-me a uma pesquisa sobre este assunto. Após a pesquisa, o entusiasmo e a curiosidade de aceitar este tema baseou-se principalmente nas enormes potencialidades destes dois materiais, descobertos sensivelmente na mesma época (princípio dos anos 90). Por um lado, as espumas metálicas, materiais leves, de estrutura aberta ou fechada, que estão a ser usados em aplicações funcionais e/ou estruturais, em todos os sectores industriais, como filtros, ou mesmo em estruturas de absorção de energia ao impacto. Por outro lado, sendo a utilização de nanotubos de carbono uma área em forte crescimento, permitir-me-ia desde logo fazer um trabalho de investigação como nunca tivera oportunidade de fazer. Outro aspecto, que motivou-me foi a possibilidade de me envolver num trabalho de investigação, de cariz inovador, pioneiro nesta área, com a oportunidade única de aprender a produzir um novo material desde as matérias-primas até ao produto final, com cariz essencialmente experimental. Para além disso, é uma área de investigação que está a captar muito interesse pela comunidade científica, mas sobretudo pela indústria, o que me possibilitaria a realização pessoal e profissional.



## 1.2. Enquadramento

Esta proposta de trabalho pretendeu combinar dois materiais, as espumas metálicas e os nanotubos de carbono, com propriedades extraordinárias que tem vindo a captar a atenção da comunidade científica nos últimos anos, abrangendo investigação em diversas áreas como a aeroespacial e automóvel. As espumas metálicas de estrutura porosa fechada e leve são materiais com potencialidades de serem usados na produção de componentes estruturais ultraleves, de absorção de energia e de amortecimento sonoro para a indústria, em particular para a indústria automóvel. Por exemplo, estão a ser incorporadas nas barras protectoras frontais e laterais, estruturas de reforço da carroçaria e capôts de automóveis, como sistemas de absorção de energia. Apesar destas potenciais aplicações, a sua inserção na indústria e comercialização têm sido lentas, sendo ainda necessário melhorar os métodos de fabrico e o desempenho mecânico destes materiais. Por outro lado, o enorme potencial de nanotubos de carbono (CNTs) como reforço mecânico em matrizes poliméricas, cerâmicas e até metálicas é amplamente conhecido. A incorporação de pequenas quantidades de CNTs nestas matrizes permite melhorar as propriedades dos materiais compósitos quando comparadas com as dos materiais tradicionais não reforçados. Tais melhorias derivam principalmente dos valores elevados da área superficial e da razão de aspecto dos CNTs. Porém, as publicações acerca de compósitos de matriz metálica reforçados a CNTs são escassas, destacando-se o recurso ao método de Pulverotecnologia (PM). Contudo, persistem limitações importantes relacionadas com a fraca homogeneidade das misturas dos componentes que, por sua vez, se traduz numa distribuição não uniforme dos CNTs na matriz metálica.

## 1.3. Objectivos

O principal objectivo deste trabalho foi desenvolver materiais precursores reforçados com nanotubos de carbono (CNTs) conducentes a novas espumas de alumínio com elevado desempenho mecânico. Desta forma, os objectivos específicos foram assim definidos:

- (i) Desenvolver metodologias que permitam uma dispersão eficaz e a preservação da integridade estrutural dos nanotubos de carbono na mistura de pós micrométricos de alumínio e de agente expensor conducentes a sua dispersão uniforme no material precursor;
- (ii) Estudar o efeito da presença CNTs como reforço mecânico nas propriedades das espumas de alumínio, através da avaliação da microdureza *Vickers* da matriz metálica;
- (iii) Estudo do efeito dos CNTs na cinética do processo de formação das espumas de AlSi12;

## 1.4. Guia de Leitura

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, incluindo este, sendo o seu conteúdo descrito nos próximos parágrafos.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica dos principais tópicos relacionados com este trabalho, como as espumas metálicas, os nanotubos de carbono e os materiais compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono, pretendendo dar uma visão global, apresentando os principais processos de fabrico, as propriedades e as potenciais aplicações de cada um dos materiais.

O capítulo 3 inclui informações relativas às matérias-primas (pós de alumínio e de hidreto de titânio, nanotubos, ligantes e dispersantes), métodos de caracterização e equipamentos usados neste trabalho (ex. granulador por aspersão e congelamento). Está ainda incluído uma representação esquemática da metodologia adoptada neste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados os principais resultados obtidos nas diferentes fases do trabalho e a discussão dos mesmos que conduziram ao desenvolvimento deste novo método e destas nova classe de espumas.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho, de cariz inovador.

No capítulo 6 são apresentadas algumas sugestões para continuação deste trabalho.

A principal bibliografia referenciada é apresentada no final desta dissertação.



## Capítulo 2

# Revisão bibliográfica

### 2.1. Espumas Metálicas

#### 2.1.1. Introdução

O primeiro registo do conceito de espumas metálicas data de 1925, numa patente, em França, onde De Meller [1] sugere a adição de um gás inerte ou de um agente expensor ao metal fundido para a formação de uma espuma metálica com uma estrutura de elevada porosidade. Mais, De Meller sugere ainda, a utilização desta espuma como núcleo rodeada de uma superfície externa mais densa, como exemplifica na Figura 2.1, obtida através da fusão de uma camada externa ou do mergulho da espuma formada num banho de material fundido.

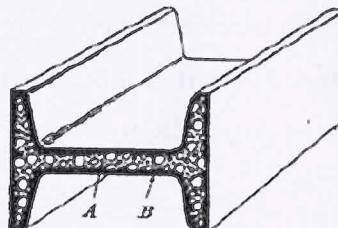


Figura 2.1. Figura reproduzida da patente francesa de 1926, mostrando o núcleo de espuma (A) e a superfície externa densa (B) [1].

No entanto, De Meller, não descreve nem fornece qualquer tipo de dados referentes às condições de processamento (ex. temperatura) para se obterem espumas de qualidade, garantindo que as bolhas formadas não colapsem durante o processo de formação da espuma sólida [2]. O conceito de espumas metálicas ressurgiu então, nos Estados Unidos, três décadas depois, com o aparecimento de patentes de Benjamin Sosnick [3, 4] e de John C. Elliott [5]. B. Sosnick utilizou uma mistura de alumínio e mercúrio, aquecendo-a até ao ponto de ebulição do mercúrio, enquanto J. C. Elliott utilizou pela primeira vez agentes expansores, como os hidretos de zircónio e de titânio.

As espumas metálicas foram desenvolvidas no início dos anos 50, conjuntamente com as espumas poliméricas, mas contrariamente a estas, o seu fabrico envolvia custos de produção elevados, pelo que o seu uso e desenvolvimentos nesta área foram bastante limitados [6]. Apesar dos primeiros protótipos de espumas terem surgido nos anos 50, só no princípio dos anos 90 começam a surgir várias patentes e artigos científicos e até mesmo a comercialização das espumas através da empresa *Shinko-Wire* no Japão produzindo “Alporas” [7]. Dado ao interesse crescente destes materiais, em 1999, surge uma primeira conferência internacional destes materiais, organizada pelo instituto de investigação Fraunhofer-Institute na Alemanha (em Bremen), que ficou reconhecido nesta área por ter desenvolvido e patenteado um dos métodos de fabrico mais versáteis e que está a ser comercializado. Esta primeira conferência foi organizada pelo maior especialista da área, o Professor Doutor John Banhart, e desde então tem decorrido de dois em dois anos, reunindo a comunidade científica e industrial desta área em tópicos tão diversos como a física do processo, métodos de fabrico, propriedades e aplicações. Actualmente existem várias empresas a produzir e a comercializar espumas metálicas como a Shinko-Wire do Japão com Alporas®, como a Cymat do Canada com SAF®, Foamtech da Coreia com Lason®, Alulight e Hütte Kleinreichenbach (HKB) da Áustria com Alulight® e Metcomb®, respectivamente, Applied Light-weight Materials (Alm) com AFS®, Gleich-IWE da Alemanha entre outras [8, 9].



2.1.2. Processos de fabrico

Existem vários métodos de fabrico para produzir espumas metálicas, sendo geralmente classificados, de acordo com o estado inicial do metal (Figura 2.2), que pode ser fundido, pó ou ionizado [10].

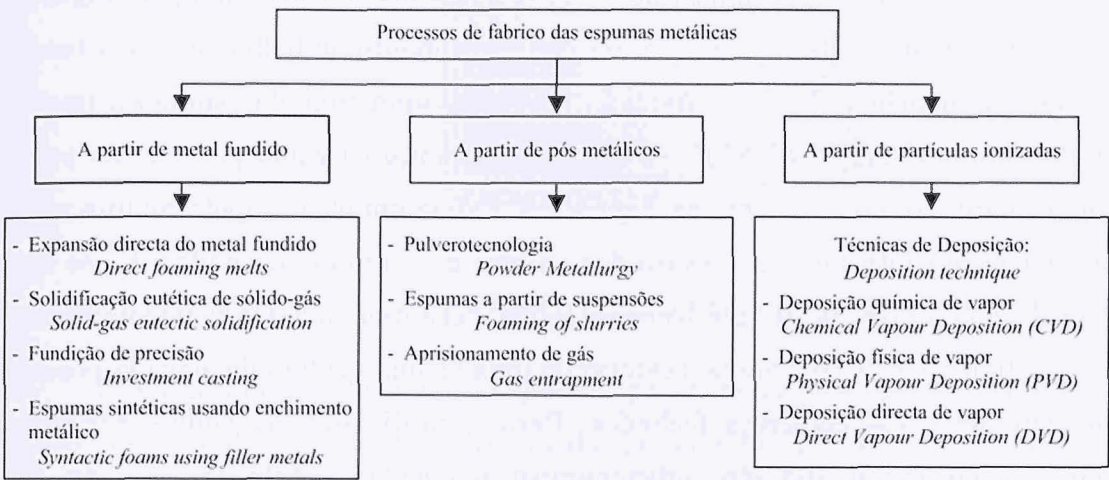


Figura 2.2. Métodos de fabrico das espumas metálicas [10].

Dependendo do tipo de método usado, assim, se irá produzir espumas de estrutura porosa, total ou parcialmente aberta ou fechada, e de propriedades diferentes como por exemplo o intervalo de densidade e do tamanho de poros celulares (Figura 2.3). De seguida, descreve-se os métodos mais viáveis industrialmente, para o fabrico de espumas de estrutura porosa fechada, objecto de estudo deste trabalho.

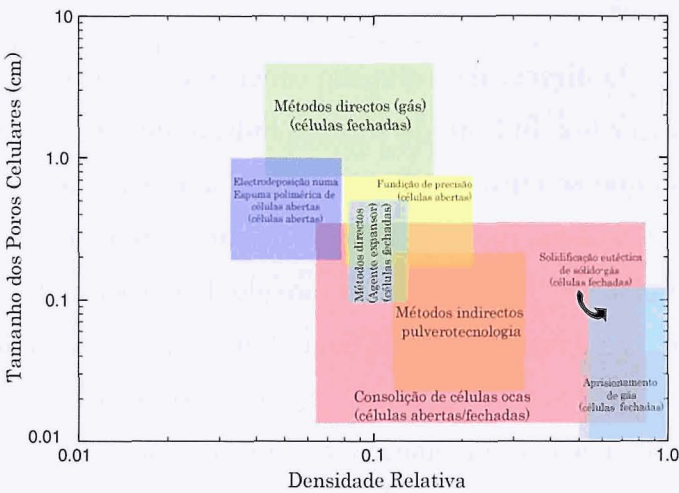


Figura 2.3. Variação da densidade e do tamanho dos poros celulares para os principais métodos de fabrico de espumas metálicas [10, 11].

### 2.1.2.1 Métodos de expansão directa

Os métodos de expansão directa do metal fundido [8], designados também por métodos directos, consistem em obter espumas metálicas por injeção de gás geralmente inerte no seio do metal fundido (Figura 2.4), ou por adição de agentes expansores que sofrem decomposição térmica com a libertação de um gás (Figura 2.5), na forma de bolhas. Na injeção de um gás, geralmente as bolhas geradas tendem a ascender à superfície do metal fundido, formando uma camada espumosa (metal em estado líquido e bolhas de gás), que é continuamente extraída geralmente para um tapete rolante, como se mostra na Figura 2.4. Existe um outro tapete rolante na parte superior para controlar a espessura dos painéis de espumas formadas. Estes tapetes rolantes têm sistemas de arrefecimento que permitem arrefecer imediatamente a espuma líquida, solidificando-a, resultando uma espuma sólida de elevada porosidade composta de poros celulares fechados. Para garantir que as bolhas geradas não colapsam no metal fundido, adicionam-se partículas estabilizadoras da tensão superficial, geralmente partículas cerâmicas (ex. carboneto de silício) na ordem dos 5 a 15 wt.% e diâmetros típicos entre os 0.5 – 25  $\mu\text{m}$  [11]. No entanto, o método permite produzir elevados volumes de painéis de grande comprimento. Este processo permite ainda o fabrico de componentes em 3D, vazando a massa espumosa (metal líquido + bolhas) para o interior de moldes fechados [10]. Os painéis resultantes, de baixo custo, podem ter densidades muito baixas (20% do alumínio sólido), sendo geralmente utilizados como painéis de revestimento de edifícios para isolamento acústico [2, 10-12].

Outro método directo de expansão consiste em adicionar partículas sólidas de um agente expensor (ex. hidreto de titânio, hidreto de zircónio e carbonato de cálcio) ao metal fundido que se encontra em constante agitação mecânica. As bolhas de gás formadas a partir da decomposição térmica de cada partícula de agente expensor com a libertação de um gás (ex. hidrogénio e dióxido de carbono) devido ao contacto com o metal fundido que se encontram a elevadas temperaturas, a uma temperatura acima da temperatura de decomposição do agente expensor. Igualmente, podem ser adicionadas partículas estabilizadoras da tensão superficial para garantir que as bolhas formadas não colapsam.



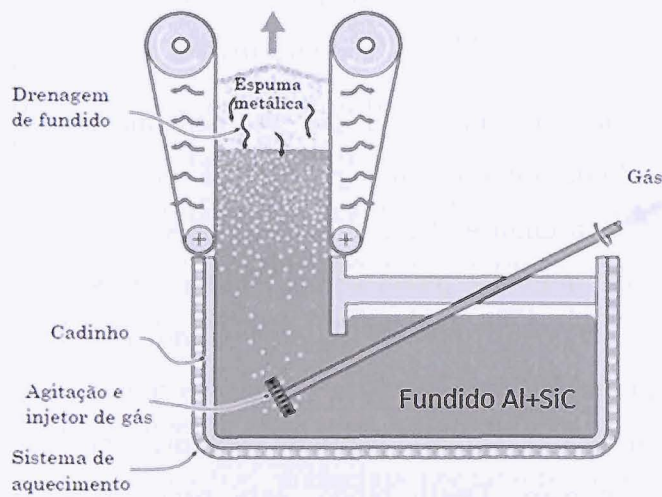


Figura 2.4. Expansão directa do metal fundido através da adição de gás [11].

O metal em estado líquido expande, preenchendo totalmente o reservatório, sendo de seguida arrefecido e removido já solidificado do interior do mesmo. Igualmente, este processo permite a criação de blocos de espuma de grande dimensão de qualidade (ex. 450 x 2050 x 650 mm). Estes blocos de espuma são depois cortados em componentes com a geometria e dimensões requeridas. A *Shinko Wire* utiliza este processo na produção de painéis, as “*Alporas*” [2, 10–13].

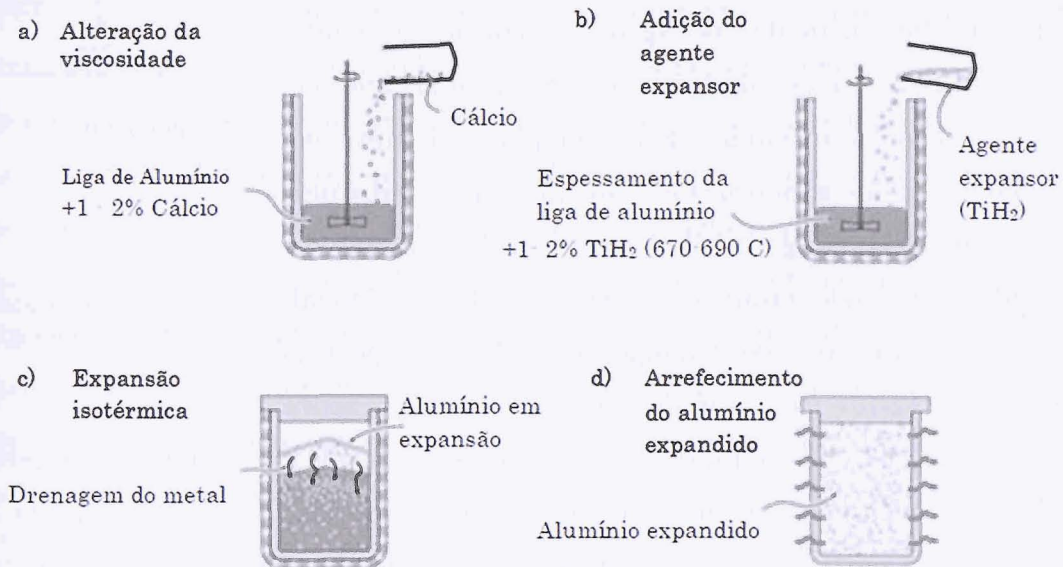


Figura 2.5. Expansão directa do metal fundido através da adição de agente expensor (Alporas) [adaptado de 11].

### 2.1.2.2 Método de expansão indirecta

O método de metalurgia de pós ou designado também por método de pulverotecnologia (PM), é um dos mais usados industrialmente. Este método consiste no aquecimento de um material precursor a temperaturas próximas da sua temperatura de fusão, obtido por compactação a quente de uma mistura de pós de metal (ais) ou liga(s) metálica(s) com uma pequena percentagem de um agente expensor. Deste modo, este processo, Figura 2.6, pode ser dividido em duas grandes etapas [9]: (i) a etapa de fabrico de material precursor. (ii) a etapa de fabrico da espuma propriamente dita.

A primeira etapa engloba a mistura de pó (s) de metal(ais) ou liga(s) metálica(s) a uma pequena percentagem de um composto químico designado por agente expensor (geralmente inferior a 1 wt.%) usando misturadoras de pós convencionais (ex. Turbula), que devem ser ajustadas para garantir uma distribuição uniforme das partículas de agente expensor. O agente expensor deve ser escolhido de acordo com o sistema de pós metálicos a expandir. Por exemplo, o hidreto de titânio é o agente expensor mais adequado para expandir o alumínio e suas ligas [14]. A obtenção de espumas de qualidade depende muito deste sistema de pós inicial, devendo-se garantir que a temperatura de decomposição térmica do agente expensor seja próxima da temperatura de fusão do metal a expandir. Actualmente, sabe-se que recorrendo a tratamentos de pré-oxidação do pó de agente expensor, com a formação de uma camada de óxido à volta de cada partícula pode-se garantir o atraso da reacção de decomposição térmica, fazendo-a coincidir com a fusão de metal [15]. Outra via possível para fazer coincidir estes dois mecanismos, é adicionar elementos de liga para baixar o ponto de fusão do pó metálico, mas neste caso as propriedades da matriz metálica da espuma é alterada

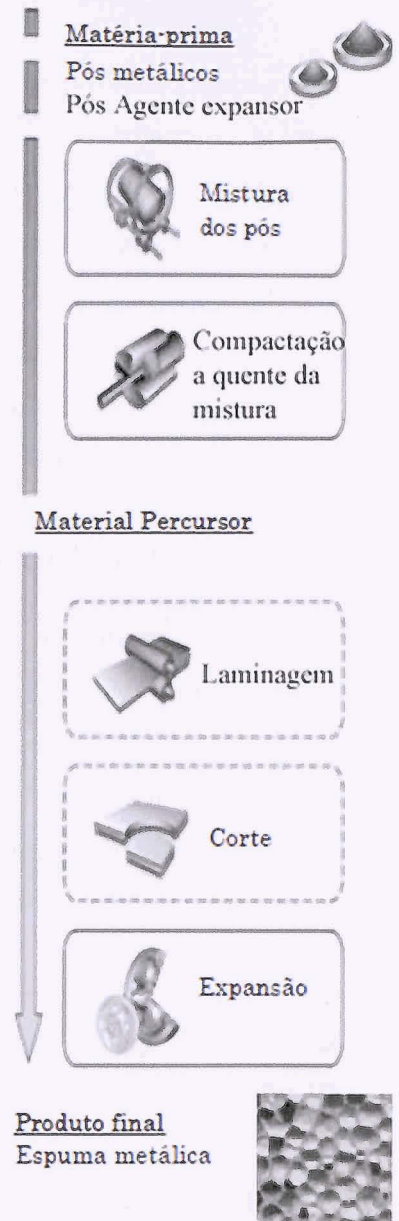


Figura 2.6. Método de pulverotecnologia [9].



[3]. O material precursor que vai dar origem à espuma, é então obtido por compactação a quente de uma mistura de pós através da combinação de uma ou mais técnicas de compactação, como a prensagem unidireccional, a prensagem isostática, a extrusão e a laminagem [9]. Este material precursor deve ser denso, isento de porosidade residual para garantir que durante a formação do gás, este não escape. Mais, as partículas de agente expensor devem estar uniformemente distribuídas na matriz metálica. Nesta etapa, um dos parâmetros mais importantes a ajustar é a temperatura de compactação. Esta nem deve ser muito elevada para evitar a decomposição prematura do agente expensor, nem muito baixa para evitar níveis de densidade extremamente baixos (i.e. materiais precursores com elevada porosidade residual). Por exemplo, temperaturas na ordem dos 400°C são usadas para obter precursores de ligas de Al de qualidade usando hidreto de titânio, como agente expensor [14]. O material precursor pode apresentar-se nas mais diversas formas e dimensões dependendo do tipo de técnica usada, nomeadamente perfis, em varão, em chapa [9]. Por último, a etapa de fabrico da espuma metálica propriamente dita, engloba o aquecimento do material precursor a temperaturas próximas da sua temperatura de fusão, com o desenvolvimento da espuma metálica líquida, seguido de arrefecimento desta, resultando uma espuma metálica sólida de estrutura altamente porosa de poros celulares fechados. A espuma metálica líquida forma-se devido à ocorrência simultânea da decomposição térmica do agente expensor, com a libertação de um gás (hidrogénio, no caso do hidreto de titânio) no seio da matriz metálica dando origem às bolhas e à fusão do próprio metal. A espuma metálica líquida resultante, é depois arrefecida dando origem a um sólido altamente poroso, com uma estrutura interna constituída por poros celulares fechados e uma película densa a sua volta (Figura 2.7) Os parâmetros de fabrico usados nesta etapa, nomeadamente a velocidade de aquecimento e a temperatura, devem ser ajustados de acordo com as propriedades finais pretendidas para a espuma, em particular a densidade [10]. O processo de expansão do material precursor pode ocorrer em moldes abertos ou fechados, ou mesmo em estruturas ocas [9]. É esta característica que torna possível produzir qualquer tipo de componente sem limitação de forma, geometria e dimensão por este método [16]. Outra vantagem deste processo, é a possibilidade de unir materiais às espumas durante o próprio processo de formação da espuma promovendo a ligação metálica entre os materiais, permitindo a eliminação da etapa de ligação (ex. adesivo polimérico, soldadura, brasagem) que encarece o processo de um componente.

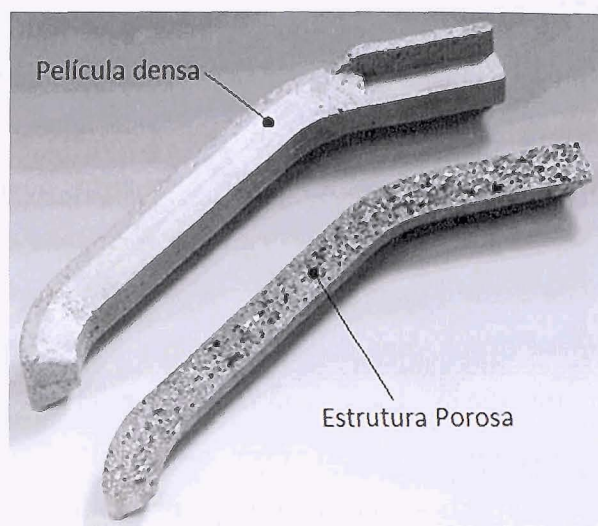


Figura 2.7.Exemplo de uma espuma de alumínio obtida pelo método de pulverotecnologia, visualizando-se a sua estrutura interna constituída por poros celulares fechados e a película fina de metal densa que se forma à sua volta [17].

Por exemplo, a incorporação de insertos metálicos (ex. parafusos, porcas) em blocos de espumas [18], ou ainda tubos de alumínio preenchidos com espuma de alumínio [19, 20]. Para além, destas vantagens, os componentes em espumas metálicas obtidas através deste processo, apresentam uma película metálica externa densa e de reduzidas dimensões à sua volta que lhes confere um bom acabamento superficial e ainda um aumento significativo das propriedades mecânicas [21]. Para além disso, este método é eco-eficiente, em que poderá não existir desperdício de material precursor, o produto intermédio mais caro do processo associado aos custos dos pós e, sobretudo, à etapa de compactação a quente. Tradicionalmente, as espumas metálicas eram obtidas usando apenas uma peça de material precursor com a forma e as dimensões pretendidas para o produto final em espuma, cortadas de chapas de grande dimensão. A espessura desta peça está directamente relacionado com o factor de expansão característico de cada material precursor (ex. 2x; 3x; 4x) atendendo sobretudo à composição química deste. Desta forma, resultava muito desperdício de material precursor. Actualmente, é possível obter componentes em espuma metálica de qualidade usando múltiplas peças de material precursor de variadas dimensões e formas [22]. Mais, este processo permite também a redução de custos relacionados com o fabrico de material precursor, não sendo necessário maquinaria de elevadas dimensões. Por último, este método não necessita de usar partículas cerâmicas como os métodos de expansão directa, originando espumas de comportamento dúctil, em vez



das espumas de comportamento frágil características dos métodos de expansão directa [23]. Este processo pode ser feito em fornos tipo estufa ou em fornos contínuos [16, 24].

### 2.1.3. Propriedades

As espumas metálicas são materiais sólidos de elevada porosidade, semelhantes às outras espumas sólidas (e.g. poliméricas e cerâmicas), mas feitas a partir de um metal ou liga metálica específica (ex. alumínio e suas ligas). A sua estrutura porosa interna é formada por poros abertos ou fechados (Figura 2.8), resultando assim nas espumas de estrutura aberta e as espumas de estrutura fechada, respectivamente. É esta dualidade de carácter que faz com que estes materiais sejam usados nos diversos sectores industriais. As espumas de estrutura aberta são usadas para aplicações funcionais (ex. filtros) principalmente na indústria química. Enquanto as espumas de porosidade fechada são usadas para aplicações estruturais principalmente na construção civil e na indústria de transportes.

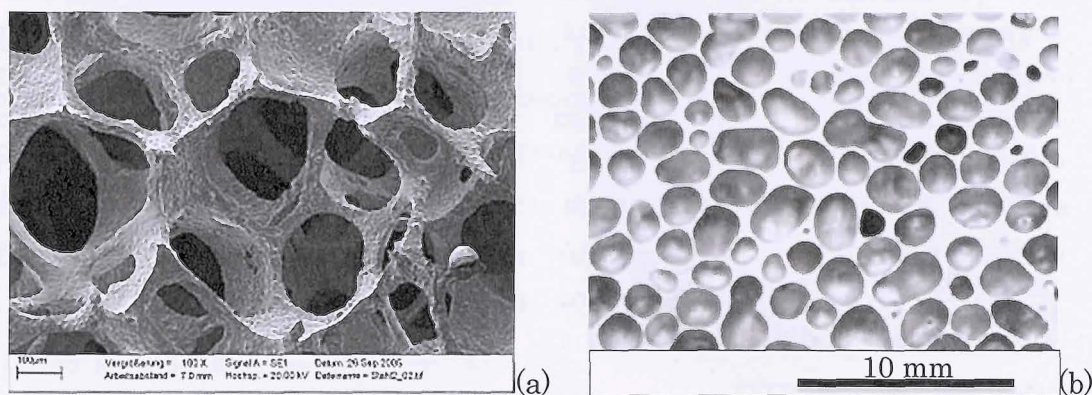


Figura 2.8. Morfologia das espumas metálicas. (a) Espuma de estrutura aberta [25]. (b) Espuma de estrutura fechada [3].

As propriedades das espumas metálicas derivam da combinação entre as propriedades do material de base de que é feito (metal ou liga metálica) e das propriedades da estrutura celular (aberta ou fechada). No entanto, existem propriedades que não sofrem alterações, sendo iguais às propriedades da matriz metálica, como a temperatura de fusão e a expansão térmica. As outras propriedades, como as mecânicas, as acústicas, as térmicas e as eléctricas serão dependentes da estrutura porosa. Dentro do universo das espumas metálicas, as suas propriedades alteram de acordo com o método de fabrico usado como se ilustra para as espumas de estrutura fechada, objecto do nosso estudo (Tabela 2.1) [23].

Tabela 2.1. Propriedades de espumas de estrutura fechada [adaptado de 23].

Propriedades, unidades, símbolos	Cymat	Alulight	Alporas	ERG	Inco
Material	Al-SiC	Al	Al	Al	Ni
a)Propriedades mecânicas					
Densidade relativa $\rho/\rho_s$	0.02-0.2	0.1-0.35	0.08-0.1	0.05-0.1	0.03-0.04
Estrutura celular (-)	Fechada	Fechada	Fechada	Fechada	Fechada
Densidade, (Mg/m <sup>3</sup> ), $\rho$	0.07-0.56	0.3-1.0	0.2-0.25	0.16-0.25	0.26-0.37
Módulo de Young, (GPa), E	0.02-2.0	1.7-12	0.4-1.0	0.06-0.3	0.4-1.0
Tensão de corte, (GPa), G	0.001-1.0	0.6-5.2	0.3-0.35	0.02-0.1	0.17-0.37
Módulo de massa, (GPa),K	0.02-3.2	1.8-13.0	0.9-1.2	0.06-0.3	0.4-1.0
Módulo de Flexão, (Gpa), $E_f$	0.03-3.3	1.7-12.0	0.9-1.2	0.06-0.3	0.4-1.0
Coefficiente de Poisson, (-), $\nu$	0.31-0.34	0.31-0.34	0.31-0.34	0.31-0.34	0.31-0.34
Resistência à compressão, (MPa), $\sigma_c$	0.04 -7.0	1.9 -14.0	1.3-1.7	0.9-3.0	0.6-1.1
Limite de elasticidade à tracção, (MPa), $\sigma_y$	0.04-7.0	2.0-20	1.6-1.8	0.9-2.7	0.6-1.1
Resistência à tracção, (MPa), $\sigma_t$	0.05-8.5	2.2-30	1.6-1.9	1.9-3.5	1.0-2.4
MOR, (MPa), $\sigma_{MOR}$	0.04-7.2	1.9-25	1.8-1.9	0.9-2.9	0.6-1.1
Limite de endurecimento, (MPa), $\sigma_e$	0.02-3.6	0.95-13	0.9-1.0	0.45-1.5	0.3-0.6
Extensão de densificação	0.6-0.9	0.4-0.8	0.7-0.82	0.8-0.9	0.9-0.94
Ductilidade à tensão, (-), $\epsilon_f$	0.01-0.02	0.002-0.04	0.01-0.06	0.1-0.2	0.03-0.1
Coefficiente de perda, (%), $\eta_e$	0.4-1.2	0.3-0.5	0.9-1.0	0.3-0.5	1.0-2.0
Dureza, (MPa)	0.05-10	2.4-35	2.0-2.2	2.0-3.5	0.6-1.0
Tenacidade à fractura	0.03-0.5	0.3-1.6	0.1-0.9	0.1-0.28	0.6-1.0
b) Propriedades térmicas					
Temperatura de fusão, (K) $T_K$	830-910	840-850	910-920	830-920	1700-1720
Temperatura máxima de serviço, (K), $T_{max}$	500-530	400-430	400-420	380-420	550-650
Temperatura mínima de serviço, (K), $T_{min}$	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
Calor específico, (J/kg.K), $c_p$	830-870	910-92	830-870	850-950	450-460
Condutividade térmica, (W/m.K), $\lambda$	0.3-10	3.0-3.5	3.5-4.5	6.0-11	0.2-0.3
Exponencial térmico, (10 <sup>-6</sup> /K), $\alpha$	19-21	19-23	21-23	22-24	12-14
Calor latente, (kJ/kg),L	355-385	380-390	370-380	380-395	280-310
c)Propriedades eléctricas					
Resistividade, (10 <sup>-3</sup> ohm.m),R	90-3000	20-200	210-250	180-450	300-500

A principal propriedade que torna estas espumas atractivas é sem dúvida, a sua baixa densidade, que se traduz num material extremamente leve. A sua estrutura porosa interna é formada por poros celulares abertos (os poros partilham entre si



apenas as arestas) ou fechados (os poros celulares partilham entre si as arestas e as paredes), resultando assim nas espumas de estrutura aberta e as espumas de estrutura fechada, respectivamente (Figura 2.8). É esta dupla personalidade que faz com que estes materiais sejam usados em aplicações funcionais e/ou estruturais em todos os sectores industriais (ex. química, biomédica, aeroespacial, automóvel e construção civil). As de estrutura aberta constituídas por poros celulares abertos que apenas partilham as arestas, são geralmente usadas em aplicações funcionais como filtros, permutadores de calor, suportes catalíticos, eléctrodos de baterias, tirando partido da sua elevada área específica e o próprio carácter metálico, aliadas ao seu baixo peso. As de estrutura fechada, como o nosso material de estudo, constituídas por poros celulares fechados que partilham entre si as paredes e arestas, são usadas em aplicações estruturais leves, incorporados em estruturas de absorção de energia ao impacto de elevadas velocidades num veículo automóvel, ou mesmo em painéis de revestimento de casas e edifícios apresentando elevados coeficientes de rigidez e resistência mecânica relativamente ao seu peso ou massa, elevada capacidade de absorção de energia ao impacto e elevada capacidade de amortecimento de ruído e vibrações. A elevada capacidade de absorção de energia está relacionada com a capacidade de estes materiais se deformarem durante muito tempo (aumento de deformação até valores elevados) a uma tensão sensivelmente constante, que se reflecte na sua curva tensão-extensão em compressão que exhibe patamar muito longo (Figura 2.9). Esta curva é dividida em três regiões, a região linear-elástica, a região de patamar e a densificação.

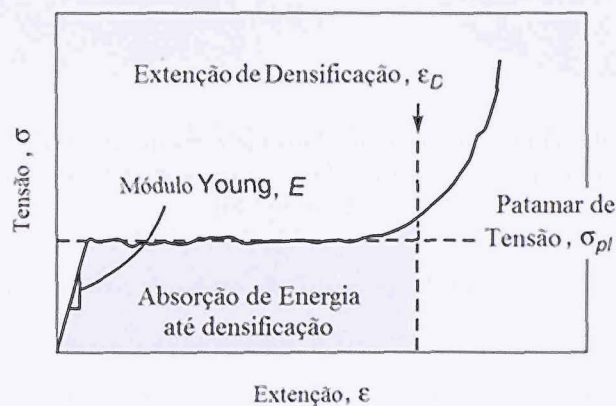


Figura 2.9. Curva de compressão típica de uma espuma metálica [11].

As propriedades em geral, e particularmente as mecânicas, dependem sobretudo da sua densidade, aumentando com o seu aumento [21]. Mais ainda, as

espumas são geralmente sensíveis à velocidade de impacto [21], i.e. as curvas de compressão aumentam com a velocidade de impacto, reflectindo-se num aumento de energia absorvida. É esta característica que torna as espumas ideais para serem usadas nas barras protectoras frontais e laterais, e no reforço da carroçaria de veículos automóveis para a protecção do habitáculo dos passageiros em caso de acidente.

#### 2.1.4. Aplicações

Como dito anteriormente, a dupla personalidade destas espumas faz com que estas sejam usadas em todos os sectores industriais. As espumas de estrutura porosa aberta são usadas para aplicações funcionais como filtros, eléctrodos de baterias, permutadores de calor, suportes catalíticos com intervenção na própria catálise devido ao carácter metálico, tratamento de água para eliminar impurezas. Espumas de titânio estão actualmente a ser testadas para implantes ósseos e próteses dentárias. O metal ou liga metálica é escolhida consoante a aplicação. Por exemplo, no caso das aplicações ligadas ao sector biomédico deve ser escolhida uma liga metálica compatível com o corpo humano e de fácil regeneração. A Figura 2.10 apresenta dois exemplos reais de aplicação das espumas de estrutura aberta.

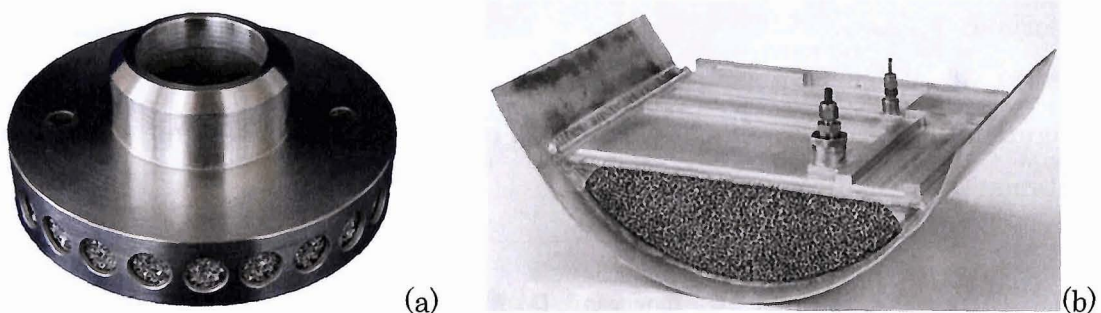


Figura 2.10. (a) Filtro para remoção de óleos em ares quentes (b) Tanque constituído por uma espuma de alumínio de estrutura aberta para armazenamento e transporte de azoto líquido [26].

As espumas metálicas de porosidade fechada estão a ser usadas e/ou testadas em três grandes áreas: estruturas leves, estruturas de absorção de energia ao impacto e estruturas de amortecimento de ruído e vibrações (Figura 2.11). O seu uso nas construções leves está relacionado directamente com o seu baixo peso e o seu elevado quociente de rigidez e resistência mecânica, por exemplo no sector da construção civil. Como estruturas de absorção de energia ao impacto está relacionado com a capacidade de estes materiais se deformarem durante muito tempo (aumento de deformação até



valores elevados) a uma tensão sensivelmente constante (a curva tensão-extensão em compressão exibe uma região patamar muito extensa). Como estruturas de amortecimento de ruído e vibrações está intimamente relacionado com a própria estrutura porosa.

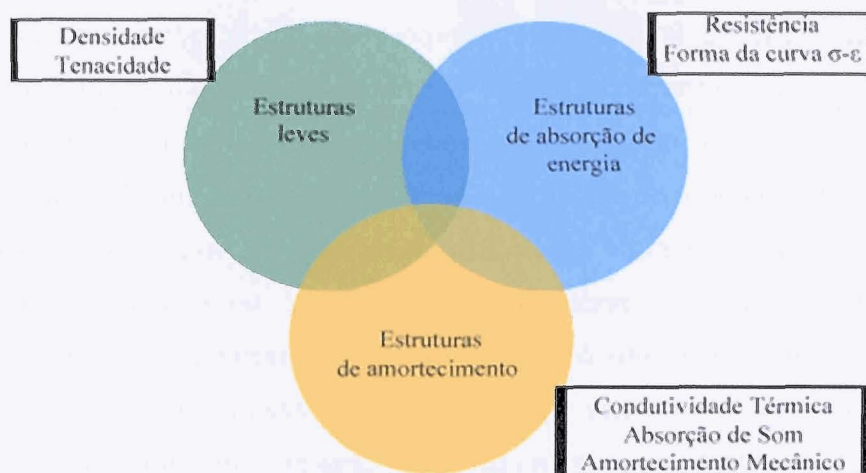


Figura 2.11. Potenciais aplicações estruturais das espumas metálicas no sector automóvel [10].

Desta forma, o uso destes materiais em detrimento de outros, é normalmente para aplicações que requerem materiais com várias funcionalidades (dupla ou multifuncionalidade). Por exemplo, se queremos ter material leve e ao mesmo tempo tenha boa capacidade de absorção de energia, e também alguma capacidade de amortecimento de ruído e vibrações. Estes materiais estão a ser usados nos mais variados sectores, como por exemplo como painéis de revestimento interior e exterior de edifícios e casas para isolamento acústico, ou mesmo para decoração devido a própria beleza deste material, em equipamentos e máquinas para amortecimento de ruído e vibrações e em mobiliário (mesas, bases de candeeiros) (Figura 2.12). Mas, é na indústria de transportes, em particular a indústria automóvel, que estes materiais encontram campos de aplicação ideais. Como se sabe, existe uma preocupação cada vez maior com aspectos relacionados com a segurança e o impacto ambiental. Pretende-se construir veículos cada vez mais leves, mais seguros, mais confortáveis, menos poluentes, de baixo consumo de combustível, mais pequenos e a custos baixos. Ora, as espumas de ligas de alumínio podem ser usadas aqui em três vertentes: como estruturas leves, de absorção de energia e de amortecimento de ruído e vibrações. Isto é, sendo materiais leves permitem uma redução do peso dos veículos contribuindo



para a diminuição do consumo de combustível e das emissões de poluentes. São ainda materiais com elevada capacidade de absorção de energia garantindo que em caso de acidente haja protecção do habitáculo do passageiro, contribuindo para a redução de n.º de mortos e/ou sinistrados. Estes materiais apresentam ainda uma boa capacidade de amortecimento de ruído e vibrações que proporciona uma condução silenciosa sem ruído nem vibrações, factor também importante na indústria automóvel. Para além disso, os veículos estão actualmente a ser construídos por componentes em metais leves, como as ligas de alumínio, em substituição dos aços. Estima-se que uma redução de 1 % no peso do veículo que pode reduzir o consumo de combustível de 0.6–1 %. Estas ligas para além de apresentarem elevada resistência mecânica e à corrosão, são também materiais recicláveis. Seguindo a tendência actual da indústria automóvel que é o conceito de *design* de multimateriais, as espumas de alumínio e suas ligas, magnésio e suas ligas estão a ser usadas em combinação com outros materiais leves, como é o caso das próprias ligas de alumínio. Estas espumas estão a ser incorporadas em estruturas metálicas ocas (ex. em painéis sanduíche ou tubos) para serem usados num veículo automóvel (Figura 2.13). No limite, toda a estrutura oca da carroçaria de um automóvel pode ser total ou parcialmente preenchida por estas espumas, contribuindo para um aumento da rigidez, e da capacidade de absorção de energia, sem aumentar o peso global do veículo significativamente. Por exemplo, estas espumas podem ser usadas em barras de deformações frontais e laterais e pilares A e B [8, 27].

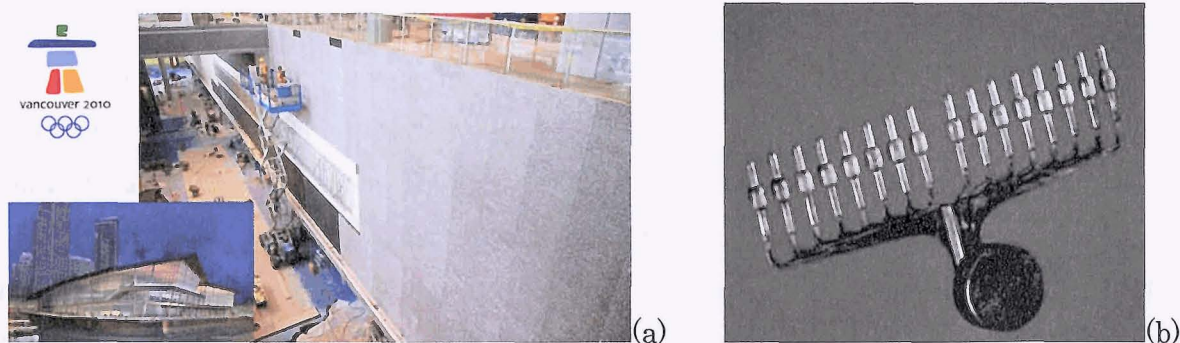


Figura 2.12. (a) Centro de Congressos de Vancouver [27] e (b) componente de decoração [28].

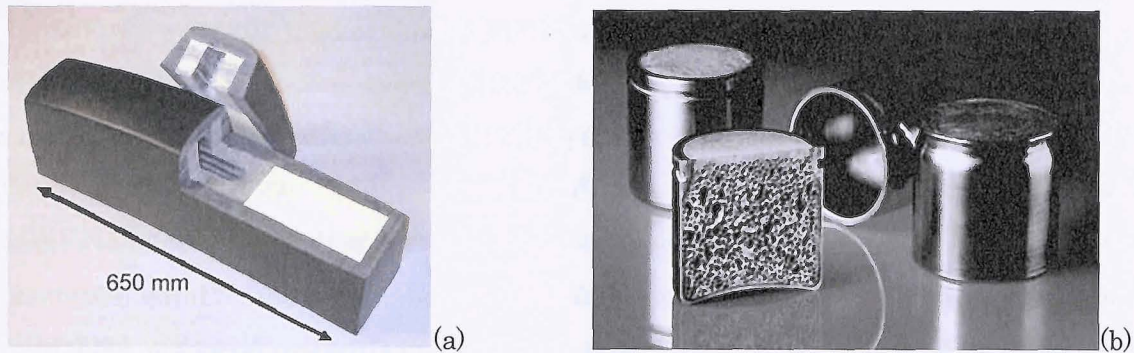


Figura 2.13. (a) Estrutura de amortecimento ao impacto implementada num eléctrico, num sistema COMBINADO [8] e (b) Pistão de travões com núcleo em espuma de alumínio [28].

## 2.2. Nanotubos de carbono

### 2.2.1. Introdução

Os nanotubos de carbono (do inglês *carbon nanotubes* ou *CNTs*) são igualmente materiais que mais interesse tem suscitado na comunidade científica devido a um conjunto de propriedades notáveis, ao nível da sua estrutura electrónica, das características mecânicas, térmicas, ópticas, entre outras, com aplicações em diversas áreas tais como sensores químicos, dispositivos electrónicos, baterias de lítio e em compósitos como reforço da matriz polimérica, cerâmica ou metálica, e mesmo em aplicações biomédicas para o uso no campo de diagnóstico, libertação controlada de fármacos, terapia e regeneração de tecidos [29].

Estas nano-estruturas, uma das formas alotrópicas do carbono, são estáveis e têm propriedades decorrentes da sua estreita relação com o grafeno, e do seu aspecto unidimensional. As formas alotrópicas do carbono são estruturas à escala nanométrica bem diferenciadas, com um ordenamento espacial preciso das orbitais em torno de um átomo central de carbono com distintos tipos de hibridação ( $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ ). O número e a natureza das ligações ao átomo de carbono determinam a geometria e as propriedades dos vários alótropos. Até ao início da década de 1920, as únicas estruturas organizadas conhecidas de carbono eram o diamante (hibridização  $sp^3$ ) e a grafite (hibridização  $sp^2$ ). Com o desenvolvimento de novos equipamentos de microscopia de elevada resolução e o constante interesse destas cadeias de carbono, levaram à identificação de novas formas alotrópicas do carbono com hibridização do tipo  $sp^2$ . Assim, as principais formas alotrópicas do carbono, além da amorfa são: (i) a



grafite, (ii) o diamante, (iii) os fulerenos, C<sub>60</sub>, descobertos em 1985 por R. F. Curl Jr., H. Kroto e R.E. Smalley, prêmios Nobel da Química em 1996, (iv) os nanotubos observados em 1991 por S. Iijima e (v) o grafeno, isolado e identificado em 2004 por A. Geim e K. Novoselov, prêmio Nobel da Física em 2010 [29].

A descoberta dos nanotubos de carbono por Endo e seus colaboradores foi referenciada pela primeira vez em 1976 [30], quando os investigadores estudavam a formação de fibras de carbono através da pirólise de benzeno e ferroceno [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] a 1000°C usando técnicas de microscopia de alta resolução [30]. Apesar da novidade, o interesse nestes materiais só ressurgiu apenas em 1991, pelo cientista japonês Sumio Iijima [31] quando observa fibras de carbono moleculares sintetizadas através de descarga com um arco eléctrico de grafite numa atmosfera de hélio, usando a técnica de microscopia electrónica de transmissão de alta resolução. Nestas experiências, Iijima observou a formação de fibras de carbono moleculares, com formas cilíndricas e fechadas nas extremidades por seis anéis pentagonais, confirmando a estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, descobrindo assim o quarto alótropo do carbono. Utilizando esta técnica de microscopia electrónica de transmissão de alta resolução, Iijima, confirmou que as tais fibras eram constituídas por estruturas tubulares concêntricas, com comprimentos da ordem de micrómetros e diâmetros da ordem de poucos nanómetros [31]. Em 1993, foram publicados dois artigos na revista *Nature* pelos investigadores Japoneses Iijima e Ichihashi e pelo grupo liderado por *Bethune* (da IBM) [32] relatando a síntese de nanotubos de carbono de parede simples, após experiências de descarga com um arco eléctrico nas quais os ânodos utilizados eram de carbono contendo pequenas quantidades de metais de transição.

Nos últimos anos, foram isoladas e identificadas várias formas de carbono nanoestruturado, em particular os nanotubos de carbono e, mais recentemente, o grafeno. Estas aplicações têm potenciado o desenvolvimento de processos economicamente viáveis para produção de nanotubos de carbono e de grafeno em grande escala, prevendo-se que estes materiais, enquadrados nas áreas científicas da nano-ciência e da nanotecnologia, tenham num futuro próximo um papel de grande relevo na sociedade. Após mais de duas décadas de sua descoberta, os conhecimentos produzidos nesta área indicam que os nanotubos de carbono podem ser utilizados em numerosas aplicações e já é uma realidade em produtos disponíveis no mercado. Exemplos de aplicações tecnológicas são armazenamento de hidrogénio, o uso em



materiais compósitos visando reforço estrutural; uso em técnicas de microscopia de alta resolução, amplificadores de micro-ondas, em baterias e em sensores [29].

Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono dividem-se em nanotubos de carbono de parede simples (do inglês, *single-walled carbon nanotubes* (SWCNTs), que consistem numa única folha de grafeno enrolada sobre si mesma formando um tubo cilíndrico (Figura 2.14a), e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (do inglês *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNTs), que consistem num conjunto de nanotubos concêntricos estabilizados por forças de *Van der Waals* (Figura 2.14b). Um caso especial, dos nanotubos de paredes múltiplas são os nanotubos de carbono de dupla parede, formado apenas por dois cilindros concêntricos, designados por DWCNTs (do inglês *double-walled carbon nanotubes*) [33].

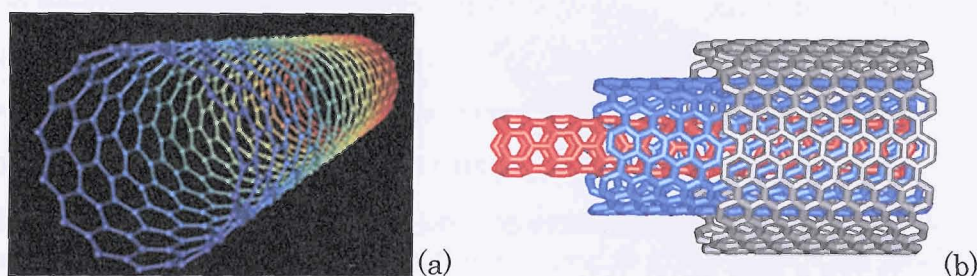


Figura 2.14. Representação esquemática da estrutura dos nanotubos de carbono: (a) de carbono de parede simples (SWCNT); (b) de carbono de parede múltipla (MWCNT) [33].

A estrutura dos nanotubos de carbono de parede simples é determinada pela forma como estes se fecham sobre si mesmos na rede hexagonal de grafeno. Estes nanotubos podem apresentar três arranjos distintos (Figura 2.15) designados como “cadeira de braços” (*armchair*), zigue-zague e quiral. Estes arranjos apresentam propriedades de condução eléctrica diferentes, que resultam nas propriedades electrónicas excepcionais dos nanotubos de carbono de parede simples. Todos os nanotubos de carbono do tipo *armchair* são condutores, enquanto os do tipo zigue-zague e quiral podem ser condutores ou semicondutores [29].

Outra característica interessante relacionada com a condução de corrente nos nanotubos de carbono advém das suas estruturas quasi-unidimensionais. Isso faz com que o transporte electrónico nos nanotubos metálicos tanto de parede simples, como de paredes múltiplas, ocorra sem dispersão, o que permite a condução de corrente através do nanotubo sem aquecimento. Do ponto de vista das investigações teóricas, os nanotubos de carbono de parede simples são mais adequados à modelação

computacional do que os de paredes múltiplas, devido à maior facilidade na descrição estrutural dos de parede simples. Por outro lado, os de paredes múltiplas são sintetizados com maior facilidade, envolvendo menor custo, comparativamente com os de parede simples.

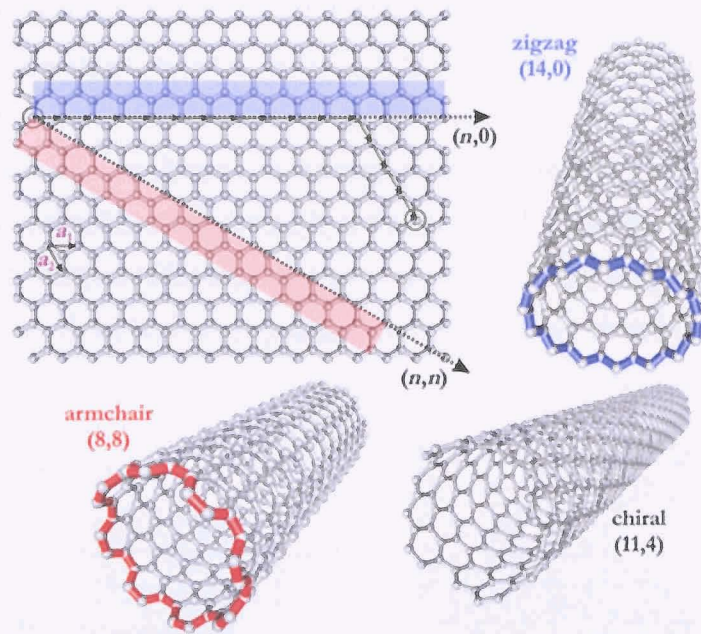


Figura 2.15 Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: “cadeira de braços ou poltrona” (*armchair*), zigue-zague” (zig-zag) e quiral (*chiral*) [33].

### 2.2.2. Processos de fabrico

Desde a descoberta dos CNTs, que vários métodos de síntese foram desenvolvidos, estando, no entanto, em constante melhoria para se conseguir preparar nanotubos de carbono com grau de pureza cada vez mais elevado, mas também, para permitir maior volumes de produção para estudos de investigação, mas também para a indústria.

Os principais métodos de síntese podem ser divididos de acordo com as temperaturas usadas, assim temos: (i) os métodos a altas temperaturas, que incluem método de deposição por descarga eléctrica em arco e ablação por laser. Estes métodos são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida é aproximadamente a temperatura de fusão da grafite que se situa entre 3000 a 4000°C; (ii) os métodos a temperaturas moderadas, onde se inclui a deposição química em fase vapor assistida por um



catalisador. Estes métodos baseiam-se na decomposição de gases ou vapores precursores contendo átomos de carbono, sendo geralmente um hidrocarboneto colocado sobre um metal catalisador. Neste caso, a decomposição ocorre geralmente a temperaturas abaixo de 1000°C. Este último tem sido amplamente difundido e otimizado, permitindo mesmo a produção em grande escala.

O método de deposição por descarga eléctrica em arco é dos mais usados, tendo sido o usado por Iijima em 1991, para produzir os primeiros nanotubos de carbono de paredes múltiplas [34]. A deposição em arco consiste no colapso eléctrico de moléculas de gás localizadas no espaço entre dois eléctrodos de grafite que funcionam como cátodo e ânodo a uma distância pequena entre eles (inferior a 1mm). As condições para a produção dos nanotubos envolvem a passagem de corrente entre 80 e 100 A através dos dois eléctrodos de grafite de elevada pureza, ocorrendo uma descarga eléctrica através de gases não condutores, geralmente gases inertes, como hélio (He) e árgon (Ar), a pressões entre 5000–7000 Pa, mas também podem ser adicionados hidrogénio (H) ou metano (CH<sub>4</sub>) como modificadores das condições de síntese. A grafite é sublimada no ânodo e deposita-se no cátodo, ou nas próprias paredes da câmara. Para manter o arco entre os eléctrodos, o ânodo deve ser movimentado continuamente no sentido do cátodo, para manter a mesma distância entre eles e evitar flutuações no plasma. No entanto, este método não permite o controlo das dimensões dos nanotubos, tanto do comprimento como da largura, podendo também ser produzidas estruturas não desejadas, tais como fulerenos, partículas de metal encapsuladas ou ocorrer a formação de carbono amorfo. Mais ainda, os custos associados à produção de nanotubos de parede simples (SWCNTs) e de paredes múltiplas (MWCNTs) através deste método são bastantes elevados [29, 35].

O método de ablação por laser, desenvolvido por Smalley em 1995, teve como principal objectivo aumentar a qualidade do produto final em termos de pureza. Este método consiste em focar um feixe de laser energético, geralmente um laser pulsado Nd:YAG num alvo colocado num tubo de quartzo, maioritariamente constituído por carbono e pequenas quantidades de um metal de transição, o qual é vaporizado resultando numa pluma laser. A pluma laser contém carbono vaporizado e nanopartículas metálicas que levam ao rearranjo do carbono sob a forma de nanotubos. A deposição é feita a uma temperatura de aproximadamente 1200°C na presença de um gás inerte (ex. hélio). O laser varre toda a superfície do alvo de modo a garantir uma superfície sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás arrasta as espécies de



carbono produzidas na zona de alta temperatura, depositando-as num colector cónico de cobre, arrefecido por água que está localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo. Este método permite apenas produzir nanotubos de parede simples (SWCNTs), contrariamente ao método descrito anteriormente que produz tanto MWCNTs como SWCNTs. Esta técnica não é indicada para a produção em massa. Contudo, a qualidade e controlo do diâmetro faz deste método uma escolha eficaz para a produção de SWCNTs.

O método de deposição química de vapor [36] usa uma mistura de gás ( $H_2/Ar$ ) e hidrocarbonetos, normalmente etileno ( $C_2H_4$ ) ou acetileno ( $C_2H_2$ ), num substrato. O catalisador pode também ser suportado em suportes como a sílica, alumina e zeólitos, no interior de carbono num reaktor a temperaturas entre 550–800°C. Os catalisadores mais usados são metais de transição, sendo o cobalto (Co), o níquel (Ni) e o ferro (Fe) os mais comuns. Na síntese de CNTs, a fonte de átomos de carbono difunde-se nas nanopartículas do catalisador e os átomos de carbono segregam na sua superfície para formar nanotubos. Cada nanopartícula catalisadora dá origem a um nanotubo de carbono (SWCNT ou MWCNT) e quanto maior o diâmetro da partícula maior será o diâmetro do nanotubo produzido. Os catalisadores têm grande importância no crescimento de CNTs porque, para além do efeito sobre o diâmetro, também têm influência na taxa de crescimento, morfologia e estrutura dos mesmos. O tamanho das nanopartículas depende de vários factores, como a natureza do metal, a composição e a pressão dos gases na câmara de deposição e a natureza do substrato, bem como a duração e temperatura de pré-tratamento. Desta forma, as características do nanotubo podem ser facilmente controladas através do controle do diâmetro do catalisador. O crescimento dos nanotubos de carbono pode ocorrer em dois mecanismos diferentes, crescimento pelo topo ou pela base. Este é um dos métodos mais usado para a produção de CNTs pela sua simplicidade e pelo uso de temperaturas relativamente baixas, comparativamente aos outros métodos descritos anteriormente. É um método com baixos custos associados, sendo um dos mais promissores para a produção em larga escala destes materiais. Para além disso, consegue-se produzir CNTs com elevado grau de pureza, elevada taxa de produção e com bom alinhamento vertical. O catalisador pode ainda ser formado in-situ durante o próprio processo, usando-se geralmente metalocenos (ex. ferroceno, cobaltoceno e níquelceno) ou  $Fe(CO)_5$  como fontes de nanopartículas metálicas (ex. partículas de ferro, cobre ou níquel).

Apesar dos progressos ao longo dos últimos anos, nesta área de investigação, os custos associados aos métodos de síntese ainda se encontram relativamente elevados, para produções em larga escala. Mais ainda, a qualidade dos CNTs em termos de grau de pureza é relativamente baixa. Estes podem conter impurezas, como outros alótropos de carbono (ex. fulerenos), partículas metálicas que serviram como catalisadores ao seu crescimento e, até mesmo, variações estruturais oriundas dos próprios métodos de síntese, sendo necessário, por vezes de proceder-se a uma etapa de purificação após a sua síntese [33]. A purificação dos nanotubos é extremamente importante pois estas impurezas podem interferir nas propriedades dos CNTs limitando, assim as suas aplicações. Por exemplo, a purificação dos CNTs para remover as partículas metálicas é uma etapa crucial quando se pretende incorporá-los numa matriz polimérica, uma vez que estas partículas induzem as quebras nas cadeias poliméricas, bem como reacções de ligações cruzadas indesejadas.

Existem vários métodos de purificação dos nanotubos classificados geralmente como químicos, físicos e uma combinação de ambos. Os métodos químicos baseiam-se na oxidação, com a utilização de ácidos (normalmente  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  e ácido hipoclorídrico  $\text{HCl}$ ), uma vez que o carbono amorfo, devido à presença de maior número de ligações pendentes e defeitos estruturais, tende a ser facilmente oxidado e as impurezas metálicas dissolvidas. Contudo, a oxidação conduz a modificações de natureza química, à introdução de grupos funcionais ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ), e de natureza estrutural, à fragmentação dos nanotubos e à indução de defeitos nas paredes. Porém, a introdução de grupos funcionais pode ser desejada, no caso de se pretender aumentar a reactividade e a dispersão dos CNTs em solventes (aquosos e orgânicos).

Os métodos físicos baseiam-se nas diferenças de tamanho, massa volúmica e propriedades magnéticas existentes entre os nanotubos de carbono e as impurezas. São geralmente usados para remover o carbono amorfo, o fulereno e os nanotubos agregados, ou para separar CNTs com diferentes características em termos de tamanho e de diâmetro. Este tipo de purificação é realizado normalmente em suspensão que requer uma boa dispersão dos CNTs, sendo usado geralmente um solvente. Um exemplo deste método de purificação é a filtração da suspensão, em que os nanotubos ficam retidos num filtro, enquanto as outras estruturas, de menor tamanho, passam através dos poros do mesmo. A combinação de ambos os métodos, químico e físico aumenta a eficiência da purificação e a qualidade do purificado.



Existem ainda outros métodos de purificação que se baseiam no tratamento térmico dos CNTs: (i) a purificação a altas temperaturas ( $\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que é realizada num forno de grafite em vácuo; (ii) purificação pela oxidação por meio gasoso que é realizada num tubo de quartzo de paredes quentes com fluxo de ar a temperaturas inferiores à temperatura de oxidação dos CNTs. O tratamento térmico dos nanotubos de carbono a alta temperatura ( $\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tem-se mostrado eficaz na remoção de metais residuais, mesmo aqueles contidos no interior dos CNTs, e na redução de defeitos estruturais das paredes dos nanotubos. Por outro lado, a purificação através da oxidação por ar é direccionada para a eliminação de impurezas de carbono baseando-se nas diferentes temperaturas de oxidação entre os CNTs e as outras partículas de carbono. O controlo do tempo do tratamento térmico é crucial uma vez que à medida que as impurezas são oxidadas, os nanotubos de carbono ficam mais expostos ao oxigénio ficando assim mais susceptíveis à oxidação.

Após a purificação, a funcionalização é geralmente o próximo tratamento que confere aos nanotubos capacidade para serem aplicados nas mais diversas áreas. Devido às fortes interações entre CNTs vizinhos, estes tendem a agregar-se, tornando difícil a sua dispersão, o que constitui o principal problema para a sua manipulação e mesmo aplicação. Os nanotubos de carbono são geralmente insolúveis na maioria dos líquidos, tais como a água, resinas poliméricas e em quase todos os solventes. Para facilitar e uniformizar a dispersão dos nanotubos em líquidos, podem incorporar-se grupos funcionais ou moléculas polares nas paredes sem alterar significativamente as suas propriedades. Uma boa dispersão dos CNTs a nível individual é fundamental para um melhor desempenho na maioria das suas aplicações, especialmente para a sua utilização em materiais compósitos. A adição de grupos funcionais às paredes dos CNTs melhora a dispersão em soluções aquosas e orgânicas, sendo mesmo menos prejudiciais às células do organismo, permitindo que as suas excelentes propriedades sejam uma vantagem no uso por exemplo em ambientes biológicos.

A Figura 2.16 esquematiza os principais métodos de funcionalização. Existem dois tipos de funcionalização, a funcionalização não-covalente (funcionalização física) e a funcionalização covalente (funcionalização química). A funcionalização não-covalente de nanotubos baseia-se na utilização de surfactantes capazes de tornar este material dispersante em água. Este processo resulta de interações fracas do tipo *Van der Waals* e interações electrostáticas do tipo  $\pi$ - $\pi$ , requerendo a adsorção física de



moléculas nas paredes laterais dos nanotubos de carbono. É obtida pelo invólucro de polímero, pela adsorção de surfactantes ou de pequenas moléculas aromáticas. Esta funcionalização tem a vantagem da estrutura electrónica dos nanotubos não ser alterada [29, 33].

A funcionalização covalente provoca alterações na estrutura electrónica dos nanotubos, ou seja, induz defeitos nas paredes dos nanotubos uma vez que o carbono passa de um estado de hibridização  $sp^2$  para  $sp^3$ . Os nanotubos de carbono podem ser oxidados por agentes oxidantes fortes para gerar grupos de ácido carboxílico, que podem ser quimicamente modificados através de esterificação e de adição de aminas. Na superfície de nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos podem ser incorporados vários polímeros, metais e biomoléculas. Esse processo resulta então no estabelecimento de ligações covalentes dos grupos funcionais às estruturas dos nanotubos de carbono ocorrendo nas extremidades ou nas paredes dos tubos. Existem ainda outros tipos de métodos de funcionalização, envolvendo defeitos estruturais e transformações químicas que ocorrem nos defeitos existentes no nanotubo, ou ainda a funcionalização endohédrica que consiste no preenchimento dos nanotubos com átomos ou moléculas de pequenas dimensões [29, 33, 37].

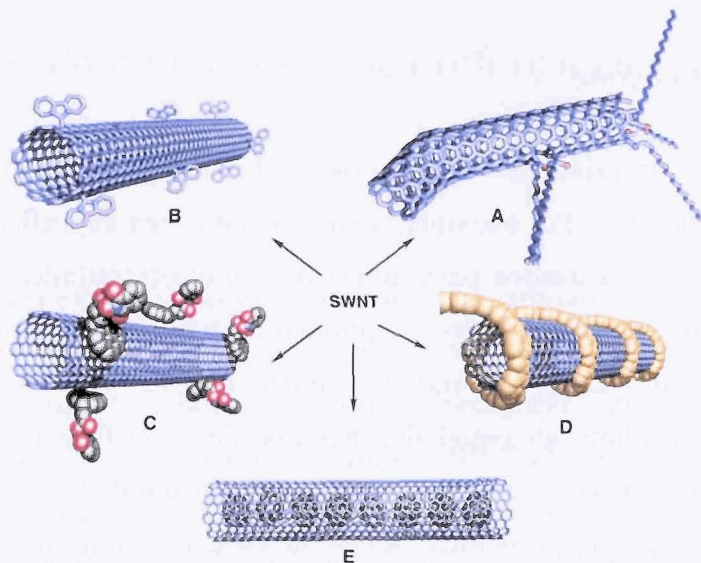


Figura 2.16. Principais métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono A) funcionalização em defeitos estruturais, B) funcionalização covalente das paredes laterais, C) funcionalização não-covalente utilizando surfactantes, D) funcionalização não-covalente E) funcionalização endohédrica [adaptado de 30].

### 2.2.3. Propriedades

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades electrónicas, mecânicas e químicas muito interessantes (Tabela 2.2). São materiais de elevada resistência mecânica sendo ao mesmo tempo flexíveis, excelentes condutores eléctricos e térmicos e quimicamente estáveis. Mais ainda, podem ter comportamento metálico ou semiconductor dependendo do tipo de quiralidade.

Tabela 2.2 Propriedades dos nanotubos de paredes múltiplas (MWCNTs) [38–40] .

Propriedade	Valor	Unidades
Massa volúmica	2.6	g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Young	1.2	TPa
Resistência à tracção	150	GPa
Resistência à flexão	14.2	GPa
Condutividade térmica	3000	W/m.K
Condutividade eléctrica	$1.85 \times 10^3$	S/cm
Densidade de corrente	$1.32 \times 10^7$	A/cm <sup>2</sup>
Coef. de expansão térmica	~0	K <sup>-1</sup>

### 2.2.4. Aplicações

Estas propriedades fazem dos CNTs, um material de grande interesse em diversas aplicações. Por exemplo, a sua elevada área superficial e baixa resistividade faz com que sejam usados para aplicações na electroquímica, no desenvolvimento de supercondensadores, sensores químicos, baterias de lítio, dispositivos de armazenamento de hidrogénio e a fabricação de células solares. Devido à sua morfologia peculiar, ao papel dos defeitos de superfície e ao facto dos nanotubos poderem estar abertos ou fechados nas suas extremidades, podem existir interações cooperativas ou sinérgicas entre a fase de carbono e um metal ou óxido metálico que seja incorporado na sua superfície, sendo mesmo possível obter materiais com elevada actividade fotocatalítica [35].

Os recentes avanços da indústria electrónica baseados na miniaturização de dispositivos electrónicos, faz com que os nanotubos de carbono estejam também a ser usados e testados no desenvolvimento e fabrico de tais dispositivos, permitindo ampliar o grau de miniaturização [35], para aumentar o desempenho da velocidade de



processamento e a densidade dos circuitos. Podem também ser usados para fabricar transístores e memórias de computador [35, 40]. Estes estão igualmente a ser usados e testados noutros domínios como catalisadores em processos de tratamento de águas e de química fina, e o desenvolvimento de membranas para dessalinização e purificação de águas, e ainda para aplicações biomédicas para o uso no campo de diagnóstico, libertação controlada de fármacos, terapia e regeneração de tecidos.

Outra área de grande interesse de aplicação destes CNTs é sem dúvida, no fabrico e desenvolvimento de compósitos como reforço mecânico da matriz polimérica, cerâmica ou metálica [41]. Por exemplo, fibras rígidas de carbono apresentam um módulo de Young de aproximadamente 800 GPa [42], enquanto o módulo de Young das fibras de vidro geralmente usadas é da ordem dos 70 GPa [42]. Os CNTs absorvem elevadas deformações sem que ocorra a sua fractura, com uma extraordinária capacidade de retomar a forma original após a deformação. Desta forma, têm vindo a ser os candidatos preferenciais no reforço mecânico de matérias compósitos, com vista ao melhoramento do desempenho mecânico destes materiais e contribuindo também a uma redução do peso.

## 2.3. Compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs

### 2.3.1. Introdução

As propriedades excepcionais dos nanotubos de carbono, tais como resistência mecânica extremamente elevada, elasticidade, elevada condutividade térmica e eléctrica, fazem deles um material atractivo para incorporar numa matriz, podendo esta ser polimérica, cerâmica ou metálica. Tanto os SWCNTs como os MWCNTs têm sido usados e testados para reforçar polímeros, metais e cerâmicos. Os compósitos resultantes apresentam propriedades adicionais que dependem de vários factores, como do tipo de nanotubos (SWCNTs ou MWCNTs), da quiralidade, da pureza e das dimensões dos CNTs e da sua orientação e dispersão na matriz.

A produção destes compósitos tem geralmente como principal objectivo o aumento das suas propriedades mecânicas (dureza, elasticidade e resistência) e/ou a melhoria das suas propriedades eléctricas e térmica. A incorporação dos CNTs uniformemente distribuídos na matriz metálica constitui o principal desafio a vencer

A tendência dos CNTs para se aglomerarem devido a forças de *Van der Waals*, dificulta esta tarefa. Por outro lado, o metal fundido tem dificuldades em se infiltrar nos poros intra aglomerados dos CNTs (Figura 2.17) [43]. Outra dificuldade, prende-se com o tipo de ligação entre a matriz e o reforço na interface que deve ser forte para garantir uma eficiente transferência da carga/força. Mais ainda, as condições de processamento (temperatura, pressão e atmosfera) a que os CNTs estão sujeitos durante o fabrico destes nanocompósitos podem causar danos estruturais nos CNTs. Por exemplo, podem ocorrer reacções químicas entre a matriz metálica e os CNTs, levando a formação de produtos interfaciais indesejáveis (ex.  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , [43]), que pode causar dano irreversível na estrutura dos CNTs. Este efeito é extremamente grave nos SWCNTs formados apenas por uma parede, comparativamente aos MWCNTs, mesmo que ocorra dano na parede externa destes últimos, as restantes paredes fornecem a integridade estrutural desejada.

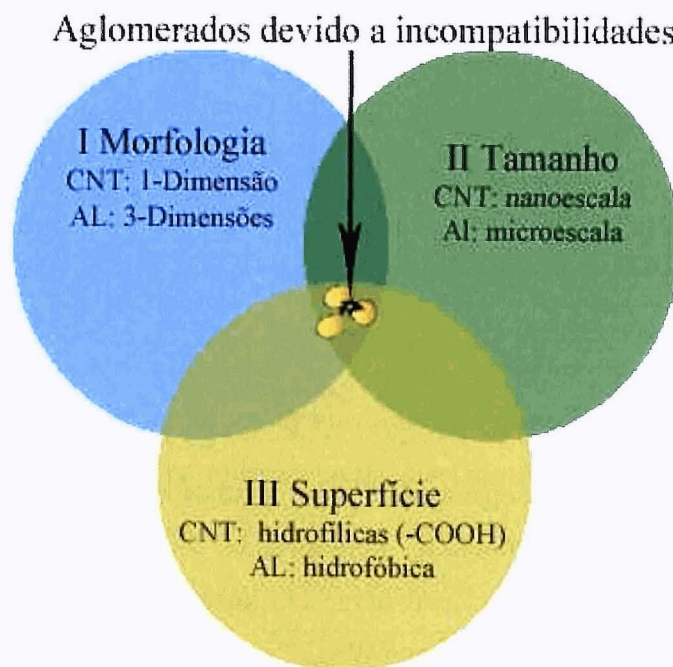


Figura 2.17. Problemas dos CNTs em matriz metálica de Al [43].

### 2.3.2. Processos de fabrico

Existem vários processos de fabrico destes nanocompósitos de matriz metálica reforçados com CNTs, os quais se encontram esquematizados na Figura 2.18.



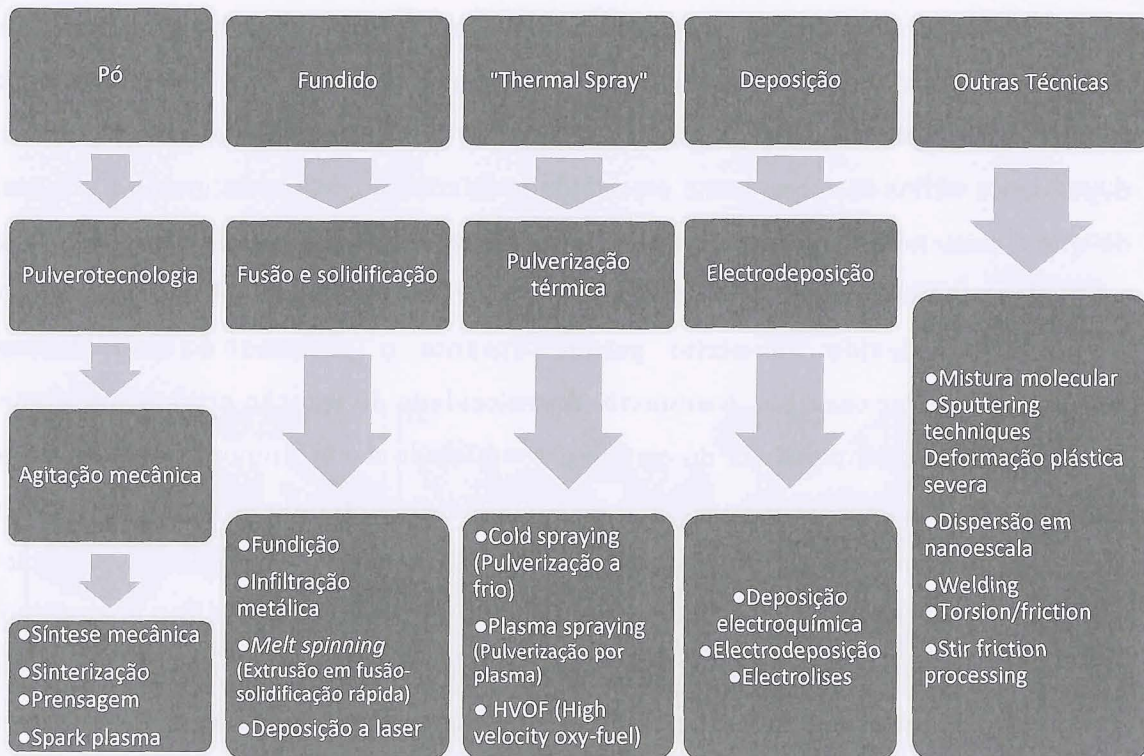


Figura 2.18. Principais métodos de fabrico dos compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs [44].

### 2.3.2.1 Pulverotecnologia

Simple, económico e versátil, o processo de pulverotecnologia, também designado por tecnologia de pós é dos processos mais usado e investigado para o fabrico destes nanocompósitos. Uma das grandes vantagens é permitir o fabrico de componentes de qualquer tipo de geometria incluindo a complexa com tolerâncias apertadas. Este é também o método de fabrico usado para a produção das espumas metálicas neste trabalho, nomeadamente as espumas de ligas de alumínio. Este processo é composto geralmente por três etapas: dispersão do CNTs nos pós metálicos, compactação e sinterização.

A dispersão dos CNTs no pó de um metal ou liga metálica pode ser realizada por vários processos, incluindo via seca ou húmida. A mistura mecânica, técnica de processamento de pós no estado sólido, permite a obtenção de misturas homogéneas sem atingir temperaturas de fusão. Esta técnica foi desenvolvida para a dispersão de óxidos em superligas de níquel para aplicações na indústria aeroespacial, e permite a produção de novas ligas metálicas [45].



A mistura mecânica é geralmente realizada num moinho de bolas, numa atmosfera inerte durante um período de tempo, podendo ser usado um agente controlador do processo. A qualidade da mistura final em termos de homogeneização depende de vários factores, como a velocidade de rotação, o tipo de moinho, o material de que é feito as bolas e o recipiente, o quociente entre o peso das bolas e da carga total de pó (designado por RBP) e o tempo do processo. A possibilidade de contaminação devido ao atrito gerado durante o processo é uma das suas desvantagens. Por exemplo, o aumento da velocidade de rotação origina um aumento da energia e da temperatura do sistema, conduzindo a um aumento da difusão e do grau de contaminação. Por sua vez, o prolongamento do tempo proporciona também o aumento da temperatura do sistema, facilitando a difusão e a homogeneização da estrutura, mas também aumenta o risco de contaminação. O RBP é um dos principais parâmetros do processo, estando directamente relacionado com o número de colisões. Em geral, o volume ocupado pelas esferas e pela mistura de pós não deve ser superior a 50% para permitir a movimentação livre das esferas. Existem vários tipos de moinhos como moinhos planetários, vibratórios que efectuem simultaneamente dois movimentos (rotação e agitação) com diferentes frequências de impacto (baixa e alta energia). Moinhos de alta energia, geralmente usado em tintas, pirotecnia e cerâmica, foram testados na dispersão de CNTs em ligas de alumínio, verificando-se danos na integridade estrutural dos CNTs, e ainda a formação de aglomerados dada a diferença de densidade e de tamanho de partículas (nano- e micro- escala) [33, 46, 47]. As próprias partículas de alumínio podem sofrer alteração de forma (achatadas) e a redução de tamanho. Os moinhos de baixa energia, associados a baixo custo, não alteram a forma das partículas de metal. No entanto, a dispersão e incorporação é extremamente difícil, encontrando-se aglomerados de CNTs [46].

Os CNTs podem também ser dispersos nos pós de um metal, polímero ou cerâmico, num meio líquido aquoso ou orgânico com aditivos de processamento (ex. ligantes, dispersantes). No entanto, esta via é extremamente difícil no caso de pós metálicos, tendo até à data sido pouco explorada. Vários meios líquidos foram testados para dispersar uniformemente os CNTs nos pós de um metal, como por exemplo, o etanol, o álcool polivinílico (PVA) [48], o polietileno glicol (PEG) [49], o “*sodium dodecylbenzenesulfonate*” (SDBS), o “*dodecyltrimethylammonium bromide*” (DTAB), o “*hexadecyltrimethylammonium bromide*” (CTAB), o “*octyl phenol ethoxylate*” (Triton X-100), e o “*sodium dodecyl sulfate*” (SDS) [50], através da preparação de uma



suspensão aquosa de pós de natureza, forma e tamanho diferentes (micro- e manométrica).

A Figura 2.19 em conjunto com a Tabela 2.3, apresentam de uma forma resumida, as principais diferenças entre os principais métodos de dispersão discutidos, relativamente à alteração da morfologia dos principais componentes envolvidos (metal e nanotubos de carbono), e à própria dispersão de CNTs nas partículas do pó de metal.

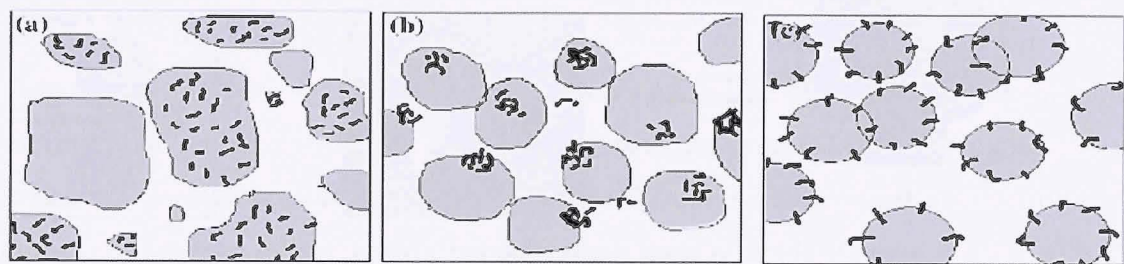


Figura 2.19. Distribuição e dispersão dos CNTs nas partículas de um pó metálico usando o método da moagem de alta energia (a), moagem de baixa energia (b) e por via húmida (c) [49].

Tabela 2.3. Vantagens e desvantagens da dispersão dos CNTs pelas várias técnicas de dispersão dos CNTs nos pós metálicos [49].

Método de dispersão	Morfologia		Efeitos da dispersão (Figura. 2.19)
	Pó de alumínio	CNTs	
Moagem de alta energia	Forma redonda severamente alterada	Dano Severo	Eficiente dispersão dos CNTs, mas não garante a distribuição uniforme nas partículas de pó de Al
Moagem de baixa energia	Forma redonda com alteração reduzida	Alteração média	Dispersão, mas existência de aglomerados na superfície das partículas de pó de alumínio
Preparação de uma suspensão líquida de pós	Sem alteração da forma redonda	Alteração desprezável	Boa dispersão na superfície dos partículas de pó de alumínio, mas existência de alguns aglomerados

A esta etapa segue-se, geralmente a etapa de compactação da mistura de pós (metal e nanotubos de carbono) usando uma ou mais técnicas convencionais como a prensagem unidireccional a quente (Figura 2.20a), a prensagem isostática, podendo ser seguido de extrusão simples ou angular (Figura 2.20b), de laminagem (Figura 2.20c) para obter produtos cada vez mais densos, isentos de porosidade residual, seguido de sinterização numa atmosfera controlada de pressão e

temperatura, geralmente em vácuo ou numa atmosfera inerte, para evitar a oxidação do metal.

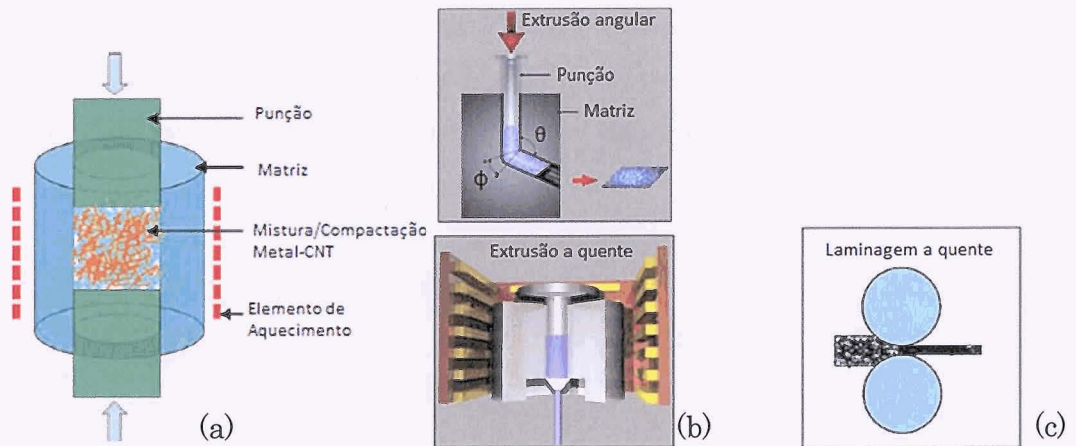


Figura 2.20. (a) Prensagem uniaxial a quente da mistura de pós- CNTs (b) Extrusão a quente e extrusão angular. (c) Laminagem [44].

Pode, ainda, usar-se a sinterização por faísca de plasma, em que a compactação da mistura de pós (metal + CNTs) e a sinterização através de descargas de corrente que atravessam os pós, ocorrem em simultâneo (Figura 2.21), provocando fusão superficial entre as partículas. Devido ao reduzido tempo de processamento, ocorre a inibição do crescimento do grão, sendo esta uma das grandes vantagens deste processo [44].

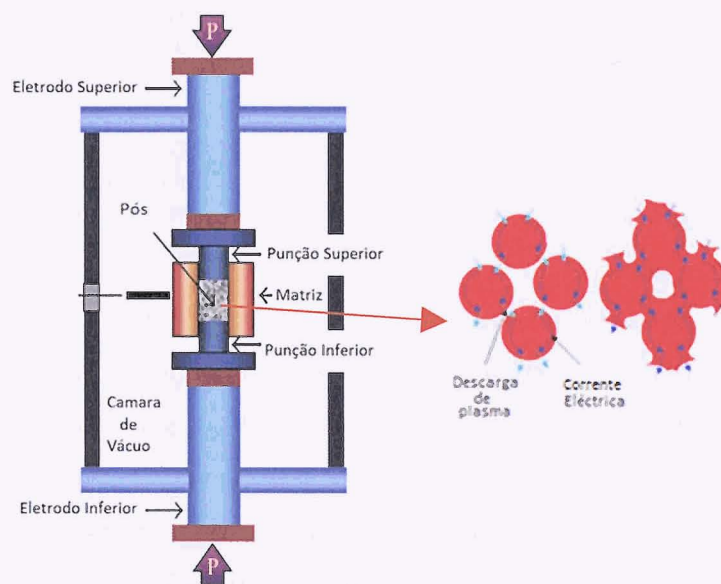


Figura 2.21. Sinterização por faísca de plasma [44].



### 2.3.2.2 Métodos de fusão e infiltração

O método de fusão e infiltração permite a produção de componentes metálicos, pela adição de um ou vários metais (ex. alumínio e silício) mantendo pelo menos um dos metais à temperatura de fusão, seguido de solidificação por arrefecimento. Este método consiste em colocar metal fundido ou um lingote de liga dentro de um forno em atmosfera controlada de gás inerte, por exemplo o árgon, onde são adicionadas os CNTs de reforço sujeitos a uma constante mistura mecânica, seguido da sua solidificação. Na Figura 2.22a é possível visualizar um esquema de um forno típico usado neste método. O misturador mecânico gera um efeito de *vortex* no metal fundido dispersando os CNTs. Este efeito permite um estado de suspensão das partículas e assim uma boa dispersão no metal fundido. A mistura é continuada por algum tempo antes de ser feita a transferência para o molde. O método de infiltração consiste em infiltrar/vazar metal ou liga metálica em fusão para o interior de um material poroso, Figura 2.22b. A aplicação destas técnicas à produção de nanocompósitos de matriz metálica (reforçados com CNTs), apresentam, no entanto, inúmeros problemas, como a fraca molhabilidade dos CNTs ao metal fundido, dificultando o acesso do fundido aos poros intra aglomerados formados pelos CNTs não dispersos, as elevadas temperaturas que podem causar danos da sua integridade estrutural, podendo não garantir a estabilidade química dos CNTs.

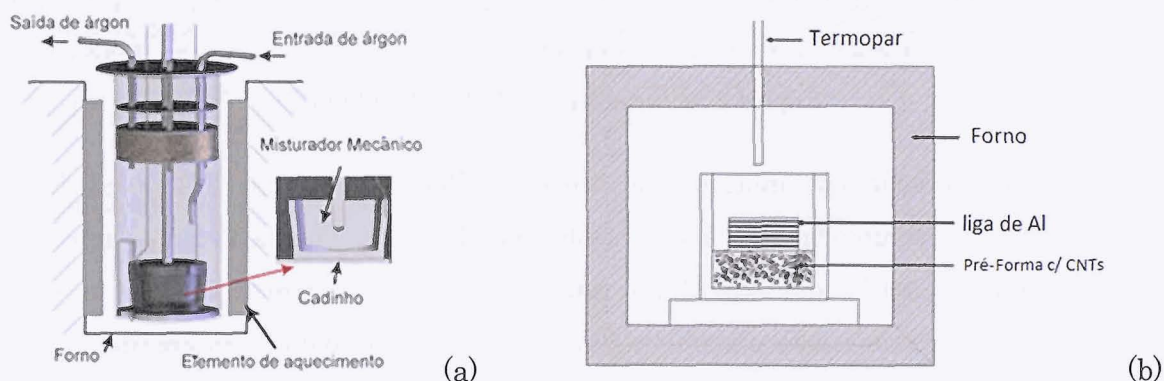


Figura 2.22. (a) Método de fusão (b) Método de infiltração [43].

Os CNTs em contacto com líquidos que não os molhem, tendem a formar aglomerados nas interfaces metal líquido/gás (superfície superior), devido à tensão superficial e às diferenças de densidade, tornado a sua dispersão muito difícil. Desta forma, a fraca molhabilidade dos CNTs no metal fundido e a tendência para formar

aglomerados, é um dos principais problemas encontrados. Esta propriedade afecta assim o grau de dispersão, sendo a dispersão mais simples quando o metal líquido molha a superfície do CNTs. Para melhor elucidação na Figura 2.23, é definido o ângulo de contacto entre uma gota de líquido (L) e um CNT (S), o qual é obtido pelo balanço de forças onde  $\gamma$  é a tensão superficial,  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ .

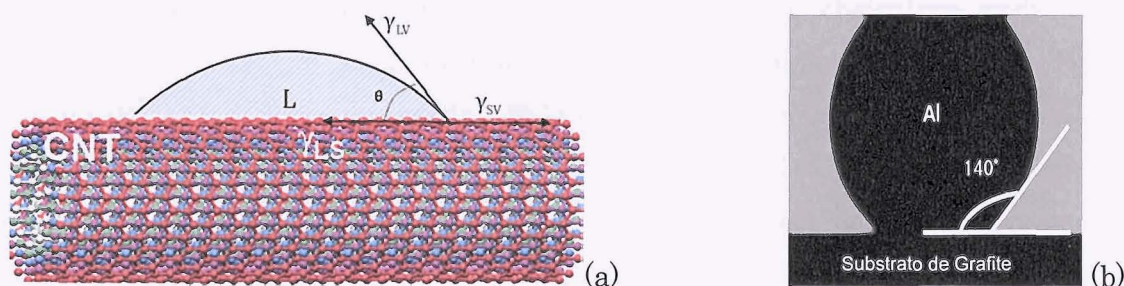


Figura 2.23. a) Definição do ângulo de contacto entre uma gota de líquido e um CNT b) ângulo de contacto ente uma gota de alumínio e um substrato de grafite [43].

Quando  $\theta = 0$ , o líquido espalha-se por toda a superfície do sólido. O sólido é molhável quando o angulo de contacto  $\theta < 90^\circ$ . Se o ângulo  $\theta > 90^\circ$ , então o líquido não molha o sólido, Figura 2.24.

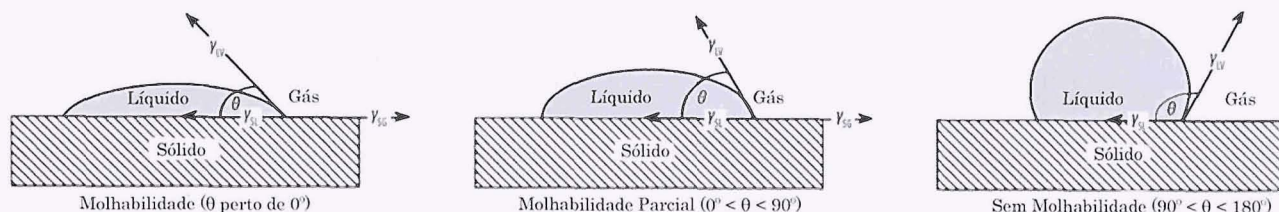


Figura 2.24. Ângulos de Molhabilidade [43].

Na maioria dos metais, não ocorre molhabilidade dos CNTs, devido à sua elevada tensão superficial, como se pode visualizar na Tabela 2.4, que apresenta a tensão superficial e o efeito molhante nos CNTs em vários metais. Em geral, a tensão superficial deve ser inferior a 200 mN/m, para que ocorra o efeito molhante.

A molhabilidade pode ser alterada através da adição de elementos de liga. Por exemplo, a molhabilidade dos CNTs em alumínio fundido pode ser melhorada, adicionando elementos de liga, como o cobre, o níquel e o silício na camada de grafite, diminuindo deste modo o ângulo de contacto [43].



Tabela 2.4. Tensão Superficial de vários metais e a sua molhabilidade nos CNTs [44, 51].

Elemento	Tensão Superficial (mN/m)	Efeito Molhante nos CNTs
Fe (44)	1872 (1539°C)	Não
Cu (44)	1100-1400 (1130°C)	Não
Ag(44)	903 (961°C)	Não
Al	860 (750°C)	Não
Ga	710	Não
Hg(44)	484 (20°C)	Não
Pb	470	Não
Rb	77	Sim
Cs	67	Sim
S	61	Sim

No entanto, a adição de estes elementos de liga dá, geralmente origem à formação de intermetálicos (ex.  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  e  $\text{CuAl}_2$ ), dando origem à diminuição do ângulo de contacto promovendo a molhabilidade [43].

### 2.3.2.3 Pulverização térmica

A pulverização térmica consiste na pulverização de partículas fundidas num substrato, originando um revestimento que solidifica num curto espaço de tempo após a sua projecção, sendo assim possível juntar às partículas fundidas CNTs cuja a sua distribuição se mantém devido à rápida solidificação. A pulverização é classificada de acordo com a sua origem térmica. Assim, temos a pulverização por chama, por plasma, a frio ou a HVOF (*high velocity oxy-fuel*) [44].

### 2.3.2.4 Electrodeposição química

A electrodeposição é uma das técnicas usadas para produzir revestimentos ou filmes finos nos compósitos de matriz metálica reforçada com nanotubos. Existem três processos para produzir estes compósitos. O primeiro consiste em produzir filmes e revestimentos através da deposição dos iões metálicos e de CNTs. O segundo consiste na deposição de metal em filmes de nanotubos de carbono alinhados. O terceiro consiste em revestir os CNTs de carbono individualizados [44].

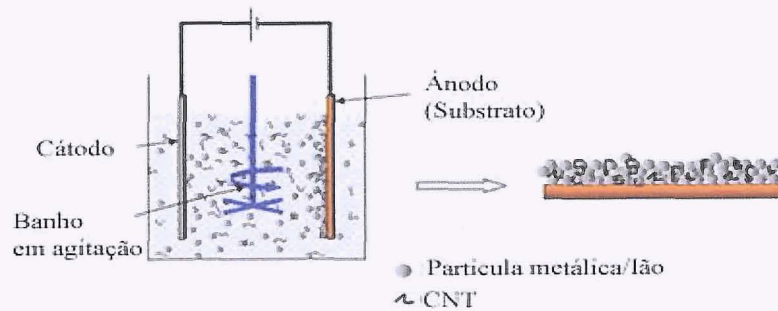


Figura 2.25. Processo de deposição dos iões metálicos e de CNTs [44].

### 2.3.3. Propriedades

As principais razões da adição de CNTs numa matriz (polimérica, cerâmica e metálica) são para aumentar as suas propriedades em geral, mas em particular as propriedades mecânicas, eléctricas, térmicas, químicas e tribológicas [44, 52]. Por exemplo, o aumento da resistência à tracção e do módulo de Young, factores muito importantes na engenharia e aplicação de materiais, como ligas metálicas, materiais compósitos, cerâmicas, plásticos e madeira, é de extrema importância. Desta forma, a comunidade científica tem desenvolvido esforços para estudar os mecanismos de reforço dos CNTs, nas matrizes em geral, e em particular em matrizes metálicas que poderá levar ao desenvolvimento e criação de novos materiais compósitos avançados para aplicações estruturais. Concretamente, no caso de compósitos de matriz metálica com reforço de CNTs, os principais problemas prendem-se com a dificuldade de conseguir uma distribuição uniforme dos CNTs e uma boa ligação à matriz metálica, já referido anteriormente, que depende sobretudo do método e das condições de fabrico destes compósitos.

Na literatura, as propriedades destes compósitos variam bastante [52], uma vez que diferentes métodos de fabrico têm vindo a ser testados com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs, não sendo actualmente possível definir as propriedades destes compósitos. Na Figura 2.26a e na Figura 2.26b, apresenta-se a variação da tensão de cedência e da tensão de ruptura normalizadas (compósito/matriz), e a variação do Módulo de Young normalizado (compósito/matriz) em função da percentagem de CNTs adicionados á matriz, respectivamente [43]. Destes resultados, é possível observar que para obter uma elevada tensão de cedência é necessário garantir uma boa dispersão dos CNTs na matriz metálica. Mais, a quantidade máxima de CNTs depende do método de



dispersão usado, uma vez que os aglomerados de CNTs na matriz metálica reduzem as propriedades finais do compósito obtido [43, 52, 53], sendo necessário o ajuste para cada método.

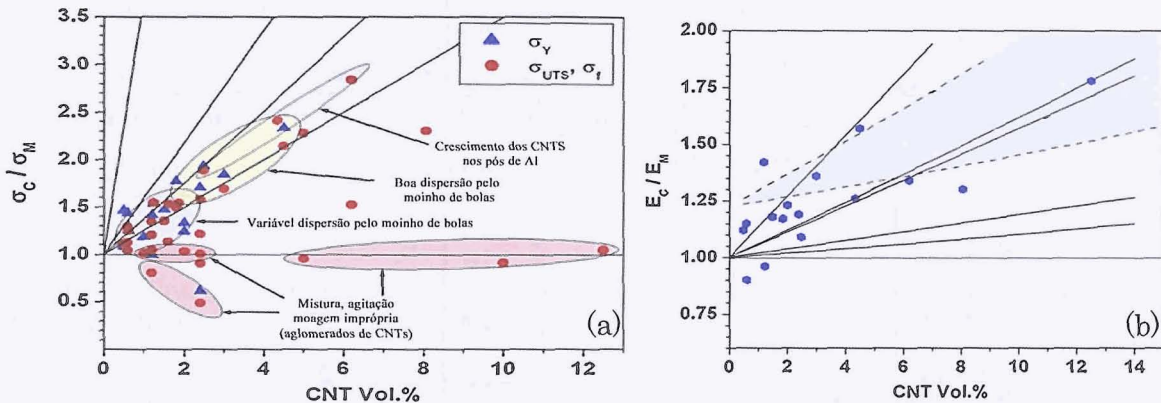


Figura 2.26. Variação da tensão normalizada (a) e do Módulo de Young normalizado (b) em função da percentagem de CNTs, obtidas por processos idênticos [adaptado de 43].

A Figura 2.27 apresenta o aumento das propriedades mecânicas, nomeadamente o módulo de Young, dureza, tensão de cedência e resistência à tracção com a percentagem em volume de CNTs para compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs, obtidos por diferentes métodos de fabrico (ex. pulverotecnologia, método de fusão e infiltração, electrodeposição, pulverização térmica) [52].

A adição de CNTs permite também aumentar as propriedades eléctricas de um material, devido a sua elevada condutividade térmica e reduzido coeficiente de expansão térmico (CET) [44] Por exemplo, matrizes de alumínio e de cobre que exibem um elevado CET, é possível reduzir o CET com a adição de CNTs de extrema importância em aplicações que requerem elevada estabilidade térmica, como se pode observar na Figura 2.28 [44].

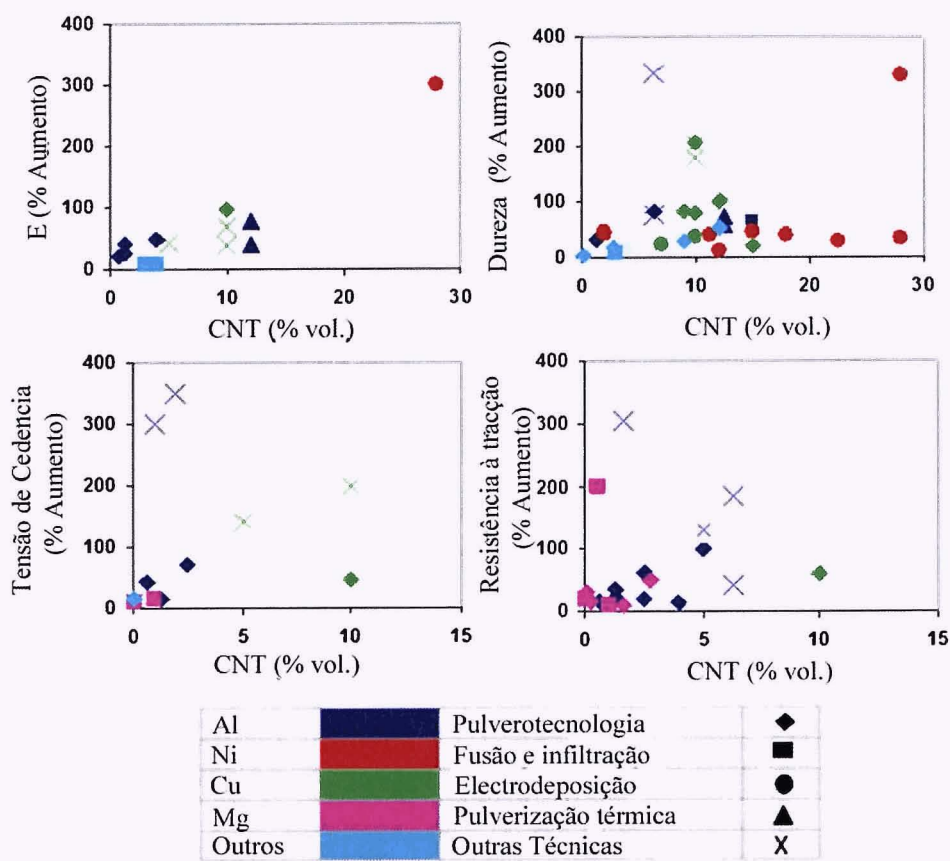


Figura 2.27. Aumento das propriedades mecânicas de diferentes compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs em função da percentagem em volume de CNTs, obtidos através de diferentes métodos de fabrico [52].

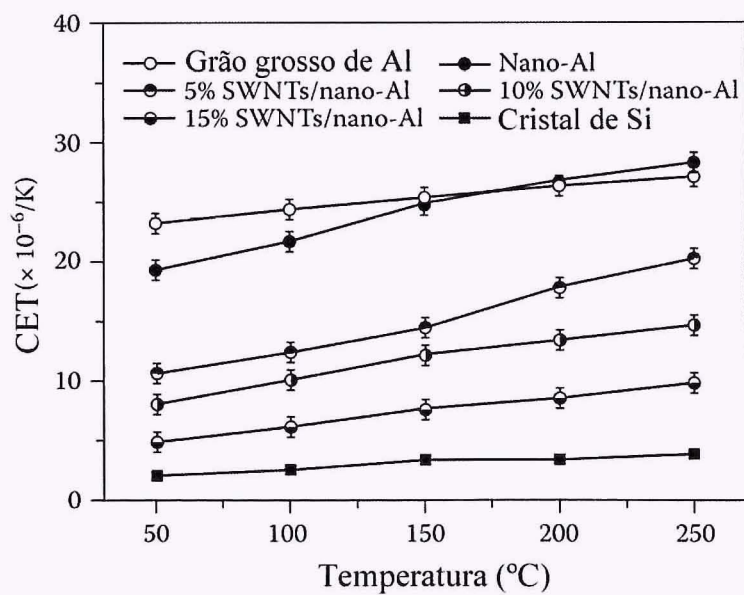


Figura 2.28. Variação do coeficiente de expansão térmica (CET) em função da percentagem de CNTs [44].



2.3.4. Aplicações

Os materiais compósitos de matriz metálica reforçados com CNTs ainda estão em fase de desenvolvimento, pelo que ainda não se pode falar em aplicações concretas mas na Tabela 2.5 encontra-se, resumidamente, as potenciais aplicações mencionando as principais propriedades requeridas para estes compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono, nos diferentes sectores [52].

Tabela 2.5. Potenciais aplicações de compósitos de matriz metálica reforçados com nanotubos de carbono [52].

Sector Industrial	Aplicação	Propriedades requeridas
Automóvel	Sistema de travões, "Camisa" do cilindro do motor, Pistons, engrenagens	Elevada resistência mecânica Elevada resistência ao desgaste Boa condutividade térmica, Baixa densidade
Aeronáutica	Travões de aviões, trens de aterragem	
Aeroespacial	Antenas de ganho-elevado, radiadores estruturais	Elevada resistência mecânica Elevada resistência ao desgaste Boa condutividade térmica, Baixa densidade Baixo coeficiente de expansão térmica Boa condutividade térmica
Desporto	Bicicletas de baixo peso, ténis e raquetes de <i>badminton</i>	Elevada resistência mecânica Elevado módulo de Young
Electrónica	Dissipador térmico, soldas	Elevada condutividade térmica Baixo coeficiente de expansão térmica Elevada resistência mecânica
Microsistemas electromecânicos	Micro-engrenagens, micro-bigas	Elevado módulo de Young Elevada área superficial
Baterias e armazenadores de energia	Ânodos e revestimentos dos ânodos, materiais de armazenamento de hidrogénio	Elevada área superficial Elevada densidade de corrente Reduzido tempo de resposta Elevada taxa de Absorção/dessorção de H <sub>2</sub>





# Capítulo 3

## Procedimentos Experimentais

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Pós

Os principais materiais usados para a execução deste trabalho foram pós de liga de alumínio e de hidreto de titânio (usado como agente expensor), cujas principais características são apresentadas resumidamente na Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1. Principais características do pó de liga de alumínio

														Distribuição granulométrica		
														D <sub>10</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>90</sub> (μm)
														9.52	31.25	71.56
														Elementos de liga (%)		
Al	Zn	Pb	Co	Ni	Si	Fe	Cr	Mg	Mn	Cu	Ti	Zr	Ga			
86.65	0.059	0.002	0.002	0.010	12.46	0.41	0.029	0.070	0.088	0.156	0.043	0.005	0.014			

Tabela 3.2. Principais características do pó de hidreto de titânio.

Tamanho das partículas	Pureza (%)	Ti (min., %)	H (min., %)	Impurezas (%, max.)							
				N	Fe	Cl	Ni	Si	Mg	C	
< 36 μm	98.8	95	3.8	0.3	0.09	0.06	0.05	0.15	0.04	0.03	

Os pós de hidreto de titânio usados neste trabalho, foram pré-oxidados com o intuito de retardar o início da sua decomposição térmica para garantir a obtenção de

espumas de qualidade. Para tal, foi usando o ciclo otimizado para este fim [15], que consistiu em colocar 30 g de pó de hidreto de titânio num forno pré-aquecido a 480°C durante 180 minutos, sendo de seguida arrefecidos ao ar.

3.1.2. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) funcionalizados com o grupo -COOH foram usados neste trabalho cujas principais características são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Principais características do nanotubos de carbono de parede múltipla.

Pureza (%)	Densidade (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	Temperatura de fusão (°C)	Diâmetro exterior (nm)	Diâmetro interno (nm)	Comprimento (µm)	-COOH
>95	1.7–1.9	350–420	3652–3697	<8	2–5	10–30	3.67–4.05
Composição química (%)							
Al		C	Cl	Co	S		
0.19		Bal.	1.02	1.09	0.24		

3.1.3. Aditivos de processamento e meio dispersante

A necessidade de trabalhar com suspensões muito concentradas (com elevada quantidade de sólidos), obriga que a suspensão tenha uma fluidez adequada à sua manipulação durante o processamento. Desta forma, vários aditivos de processamento (dispersantes, ligantes) foram testados e usados para garantir uma boa dispersão dos MWCNTs no sistema de pós para controlar as propriedades reológicas da suspensão. Os dispersantes, também designados por desfloculantes são substâncias usadas para aumentar a fluidez de suspensões através do desenvolvimento de forças repulsivas entre as partículas, estabilizando-as em relação à reaglomeração. Neste trabalho foram testados os seguintes dispersantes: *Dolapix CE64* (60%), Detergente e um dispersante comercial *NanoSperse AQ* fornecido pela empresa *NANOLAB®* [54]. Foi também usado álcool polivinílico (PVA), com ligante para garantir uma boa dispersão dos MWCNTs. Uma solução aquosa de 1.5wt.% de PVA foi preparada e colocada no interior de uma autoclave numa estufa previamente aquecida a 150°C durante 1 hora.





Figura 3.1. Autoclave usada contendo a solução aquosa de 1.5wt.% de PVA.

## 3.2. Métodos de caracterização

### 3.2.1. Difraccção de raios-X

A identificação das fases presentes nos pós (liga de alumínio e de hidreto de titânio) e nos grânulos com diferentes níveis de oxidação e submetidos a diferentes atmosferas foram analisados num difractómetro de Raio-X de alta resolução Rigaku “Geigerflex” D/Mac Série C, equipado com um monocromador de grafite e um cintilador. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de  $3^\circ/\text{min}$  entre  $10^\circ$  a  $80^\circ$  em passos de  $0.02^\circ$  com uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  (Figura 3.2).

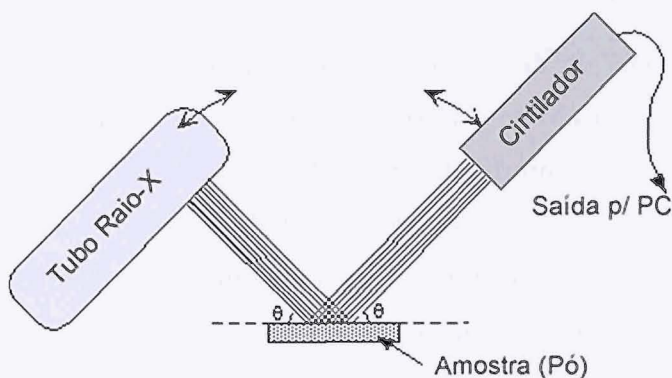


Figura 3.2. Representação esquemática de uma análise de difracção de Raio-X.

### 3.2.2. Distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica foi realizada usando o equipamento *Coulter LS 230* (modelo óptico *Fraunhofer*) (Figura 3.3a). O método baseia-se na difracção de raios laser. Quando o feixe laser é emitido e encontra uma

partícula, esta difracta a luz, sendo o ângulo de difracção inversamente proporcional ao tamanho da partícula (Figura 3.3b). Assim, a suspensão de pós é adicionada a um fluido em circulação, que passa pela célula de amostra a uma velocidade constante. O feixe luminoso ao passar pela célula é difractado, onde é detectado pelos vários detectores. Desta forma, o tamanho médio das partículas é estimado. Este equipamento opera com difracção de radiação laser e permite a medição de partículas de  $0.4\ \mu\text{m}$  a  $2000\ \mu\text{m}$ . Para o efeito, suspensões aquosas de pós muito diluídas eram previamente preparadas e submetidas a ultra-sons durante alguns minutos ( $\sim 5$  minutos), para garantir uma boa dispersão/desagregação das partículas. Estas suspensões de pós eram diluídas até se obter um grau de turvação aceitável para se proceder a medição da distribuição granulométrica.

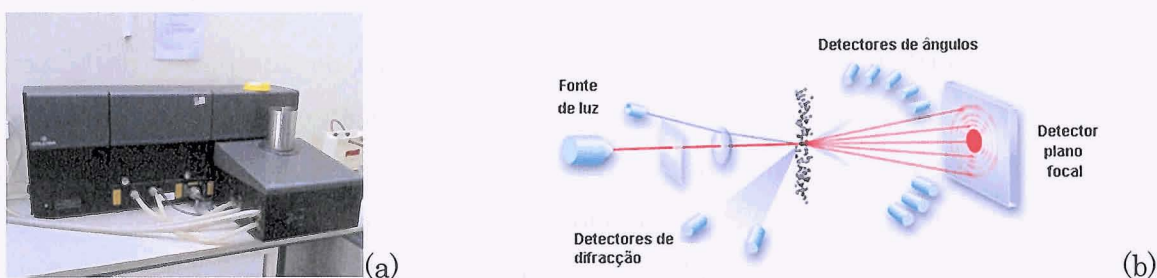


Figura 3.3. (a) Equipamento *Coulter LS 230* (modelo óptico *Fraunhofer*); (b) Representação esquemática da medição do tamanho de partículas.

Os resultados da distribuição granulométrica são determinados directamente pelo *software* incorporado no próprio equipamento, e fornecidos graficamente e/ou em tabelas em função do tamanho de partícula. Parâmetros como a média, a mediana, a moda,  $D_{10}$ ,  $D_{25}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{75}$  e  $D_{90}$  são determinados. Estes parâmetros correspondem a valores de tamanho das partículas abaixo dos quais se encontram de 10%, 25%, 50%, 75% e 90% do volume total analisado, respectivamente.

A distribuição granulométrica dos grânulos foi obtida usando a técnica de peneiração, por agitação mecânica, como se ilustra na Figura 3.4. Os peneiros usados foram os de abertura de malha de 1000, 500, 300, 180, 125, e  $75\ \mu\text{m}$ .





Figura 3.4. Peneiros usados na obtenção da granulometria dos grânulos.

### 3.2.3. Potencial zeta

A caracterização electroforética dos nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos, na ausência e na presença do dispersante *NanoSpense AQ*, foi efectuada usando um medidor de potencial zeta *Zetasizer NanoZS* marca *Malvern* (Reino Unido) apresentado na Figura 3.5a. Para o efeito, prepararam-se duas suspensões contendo 0.1 wt.% de sólidos em água destilada com e sem *NanoSpense AQ* (½ gota). As suspensões foram agitadas por ultra-sons para garantir a destruição de aglomerados. De cada suspensão foi retirada ~ 0.5 ml e diluída em 200 ml de uma solução aquosa de KCl 0.001M de modo a manter a força iónica aproximadamente constante em todos os ensaios. A suspensão foi depois dividida em partes iguais para a medição do potencial zeta, uma usada na região dos valores de pH ácidos e a outra na região dos valores de pH básicos, fazendo os ajustes de pH com soluções de ácido clorídrico (HCl 0.1 M), ou de hidróxido de sódio (NaOH 0.1 M), respectivamente. Após ajuste do pH a suspensão era injectada numa célula capilar (Figura 3.5b), procedendo-se à medição do potencial Zeta.

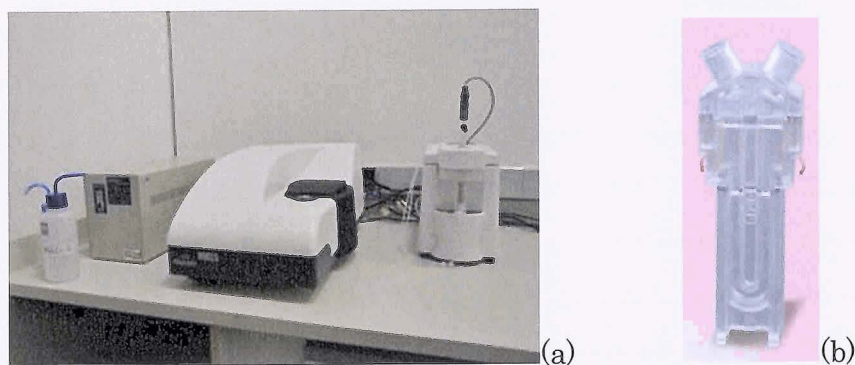


Figura 3.5. a). Equipamento de medição do Potencial Zeta *Zetasizer NanoZS* (Malvern, Reino Unido); b) Célula capilar.

### 3.2.4. Testes de sedimentação

A observação visual directa do volume de sedimento de uma suspensão permite avaliar a estabilidade do sistema. Desta forma, a partir de um simples teste de sedimentação é possível determinar qual o dispersante e a respectiva concentração que permite obter uma suspensão de pós com as propriedades reológicas mais adequadas ao seu processamento. Testes de sedimentação foram realizados para determinar o melhor dispersante para os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos carboxílicos. Neste trabalho, foram testados três dispersantes: *Dolapix CE64*, Detergente e *NanoSpense AQ*. Desta forma, diferentes suspensões aquosas de MWCNTs-COOH foram preparadas, adicionando 0.01 g de MWCNTs em 10 ml de água destilada. Para garantir uma boa dispersão estas suspensões eram submetidas a uma agitação mecânica usando um equipamento “*Turrax*”, (Figura 3.6a), seguido de ultra-sons (Figura 3.6b), durante aproximadamente 20 minutos. De seguida, cada suspensão era vazada para uma proveta graduada, à qual eram adicionadas diferentes quantidades (ex. 2–10 gotas de *Dolapix CE64*) de dispersantes (ex. detergente, *NanoSpense AQ*). Cada proveta era agitada imediatamente antes do início do teste garantindo uma boa dispersão, e deixada em repouso. A observação da evolução do sedimento formado era efectuada longo do tempo, com o registo fotográfico do mesmo. Como referência era preparada uma proveta que continha a suspensão sem adição de dispersante. Estudos semelhantes foram efectuados para os pós de liga de alumínio e de hidreto de titânio.



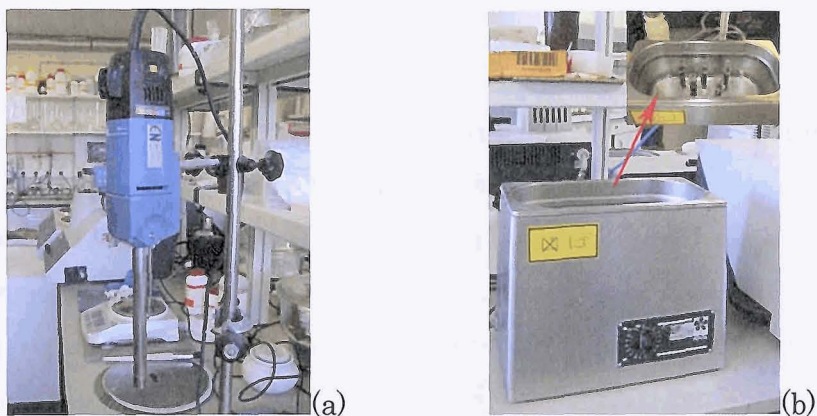


Figura 3.6. Equipamentos laboratoriais usados: a) Agitador mecânico *Turrax*; b) Agitador por ultra-sons.

### 3.2.5. Análises térmicas

As análises térmicas ATG/ATD dos pós (alumínio e de hidreto de titânio) e dos grânulos foram realizadas num equipamento *Setaram Labsys TG-DTA/DSC* (Figura 3.7a), em diferentes atmosferas (ar, argon e oxigénio). Para tal, as amostras eram aquecidas com uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , desde a temperatura ambiente até  $1000^{\circ}\text{C}$ . Foi ainda usado um equipamento *Netzsch STA 409 EP* (Figura 3.7b) para comparação de resultados, mas apenas numa atmosfera de ar. Nestes testes, as alterações que ocorrem na amostra durante o ensaio são quantificados com o ganho ou perda de peso resultante da formação de produtos ou da libertação de gases, respectivamente.

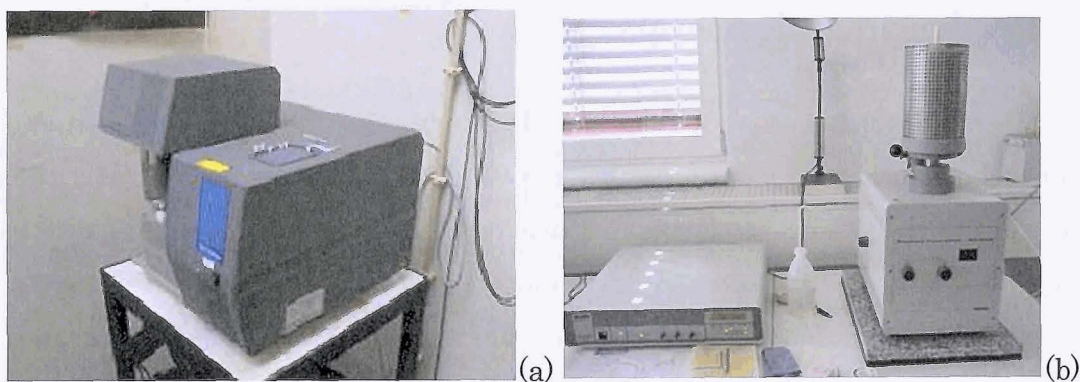


Figura 3.7. Equipamentos usados para a análise térmica: a) *Setaram Labsys<sup>TM</sup>TG-DSC16*; b) *Netzsch STA 409 EP*.

### 3.2.6. Microscopia óptica

A microestrutura do material precursor e da espuma de alumínio foram analisadas com ajuda do microscópio óptico *Nikon Eclipse LV 150*, com registo de imagem do software *Perfect-Image* versão 7.5 desenvolvido pela *Clara Vision*. É importante referir que as amostras antes de serem observadas, eram polidas usando lixas de carbonato de silício com granulação entre P80 a P1200 (refere-se ao número de grãos de areia por centímetro quadrado, portanto quanto maior a granulação, mais fina é a lixa), seguido de panos de polimento com pastas de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$ .



Figura 3.8. Microscópio óptico *Nikon Eclipse3 LV 150*.

### 3.2.7. Microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia por dispersão de energia

A morfologia dos pós de liga de alumínio e de hidreto de titânio e dos nanotubos de carbono e dos grânulos, o nível de oxidação dos pós, em particular do pó de hidreto de titânio, a microestrutura dos materiais precursores e das espumas metálicas, o grau de dispersão dos nanotubos de carbono nos grânulos e na matriz metálica das espumas metálicas, das superfícies de fractura de prensados, entre outros parâmetros foram analisados e caracterizados através da microscopia electrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning eletron microscopy*), utilizando dois microscópio *Hitachi*, o modelo *S4100* e modelo *SU-70* de elevada resolução (15 Å), o último operando entre os 0.1 e os 30 kV. Este equipamento tem acoplado um espectrómetro de dispersão de energia (EDX, do inglês *Energy-dispersive X-ray*



*spectroscopy*) que permite efectuar a análise quantitativa de elementos químicos presentes nas amostras. Este equipamento permite observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos, numa escala micro- ou nano- métrica, sendo capaz de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. As amostras eram montadas em resina ou colocadas num suporte com fita-cola de carbono condutora. As amostras não condutoras eram revestidas por um filme condutor de carbono.

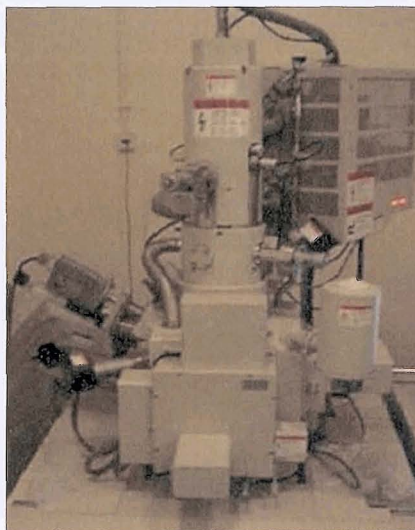


Figura 3.9. Microscópio electrónico de varrimento (*Hitachi, modelo SU-70*).

### 3.2.8. Microscopia térmica

A cinética do processo de expansão das espumas de liga de alumínio obtidas a partir dos grânulos foi estudada, usando a técnica da microscopia térmica (do inglês HSM, *hot-stage microscopy*), recentemente descoberta como sendo uma técnica “*in-situ*” simples e alternativa às existentes (ex. radioscopia de raio-X) para quantificar o processo de expansão de espumas metálicas [55,56]. O equipamento usado (Figura 3.10) consiste num microscópio *Leitz*, modelo 2A com três lentes de magnitudes 2.4x, 3.2x e 7x equipado com um forno tubular de alumina (máxima temperatura: 1750°C), com uma câmara de vídeo instalada que grava as alterações da amostra durante o ensaio. Desta forma, uma amostra de material precursor de reduzidas dimensões (3 mm x 2 mm), previamente polida é colocada no interior do forno e aquecida a uma velocidade de aquecimento de 10°C/mim até uma determinada temperatura. A variação da temperatura é medida através de um termopar do tipo B (PtRd 30-PtRd 6) que se encontra junto à amostra. O processo de expansão é quantificado com a

determinação da curva de expansão que é definida como a variação da área projectada da amostra relativamente a área projectada inicial em função do tempo. Resumidamente, o ficheiro vídeo (.avi) é convertido num ficheiro de imagens (.jpg). A sequência de imagens (.jpg) é convertida numa sequência de imagens binária (imagens a preto e branco) através de ajuste das imagens usando um software de Imagem *ImageJ* [57], em que o material precursor é tratado com se fosse uma partícula preta.



Figura 3.10. Microscópio térmico (*Leitz, 2A*).

### 3.2.9. Densidade

A densidade dos pós e grânulos foi determinada através de um picnómetro de hélio da marca *Quantachrome*. O método utilizado baseia-se no princípio de Arquimedes, onde é possível obter um volume através do deslocamento de um fluido. O equipamento, utiliza o hélio como fluido e determina a densidade de um sólido, através da medição da diferença de pressão de uma quantidade conhecida de hélio, dentro do porta-amostras, com e sem pós. O hélio consegue penetrar nos mais finos poros, sendo assim possível obter o volume real da amostra. A fórmula de cálculo do volume é dada pela equação 3.1:

$$V_p = V_c - V_r \left[ \frac{P_1}{P_2} - 1 \right] \quad (3.1)$$

Sendo  $V_p$  o volume real da amostra,  $V_c$  e  $V_r$ , constantes de calibração do aparelho,  $P_1$  a pressão de referência e  $P_2$  a pressão real com a amostra. A densidade real é obtida assim através do quociente entre a massa e o volume da amostra.





Figura 3.11. Picnómetro de Hélio *Quantachrome*.

A densidade do material precursor foi determinada através do método geométrico, sendo o quociente entre a massa e o seu volume aparente. A determinação da massa das amostras foi conseguida usando uma balança electrónica digital (*FX-5000i da A&D Company*), com um erro de 0.01 g. As dimensões (diâmetro e a espessura) foram medidas usando uma craveira digital da marca *Mitutoyo, Absolute Digimatic* (Japão) com uma precisão de 0.01 mm.

### 3.2.10. Microdureza *Vickers*

As medidas de microdureza *Vickers* dos materiais precursores e das espumas foram realizadas usando um equipamento *Shimadzu HMV-2000* equipado com ponta de diamante e duas lentes de magnitudes 10x e 50x, que em conjunto com a ocular de 10x permite obter magnitudes de 100x e 500x. A força aplicada ( $F$ ) foi de 50 gf ou 0.49 N com uma tolerância de  $\pm 15\%$  durante 10 segundos. Este equipamento tem uma câmara acoplada que permite medir directamente a média das diagonais das indentações ( $d$  em mm). A microdureza *Vickers* é determinada através da equação 3.2:

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (3.2)$$

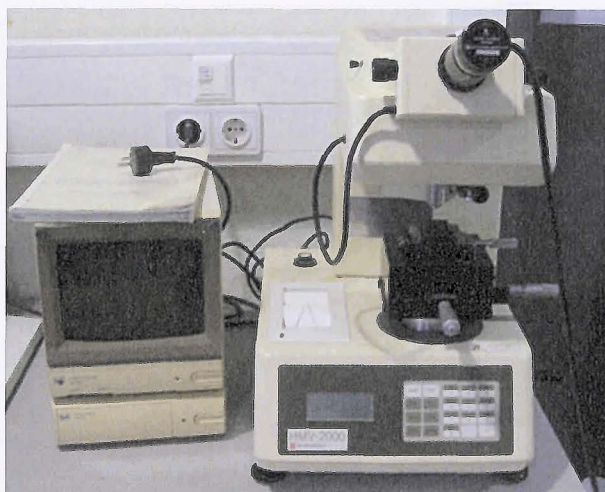


Figura 3.12. Equipamento para medir microdureza *Vickers* (*Shimadzu HMV-200*).

### 3.2.11. Viscosidades das Suspensões

A viscosidade das suspensões aquosas de alumínio com diferentes quantidades de volume de sólidos e diferentes quantidades de um dispersante comercial *NanoSpense AQ* foram obtidas através de um viscosímetro *Brookfield*, de modelo DV II + Pro (Figura 3.13) da empresa Flex2000 (em Ovar). Os viscosímetros de rotação do tipo *Brookfield* são constituídos por um elemento rodante de forma cilíndrica ou em disco, o qual é inserido numa célula cilíndrica contendo o fluído e/ou uma suspensão que se pretende determinar a viscosidade. É exercido um torque no elemento rodante para o colocar em movimento. Mede-se, então o torque necessário para se obter a determinada velocidade de rotação, sendo dependente da viscosidade do fluído. A faixa de medição típica vai de 5 a 400.000 mPa·s (cP). Neste trabalho, a viscosidade foi medida, ao longo de um intervalo de tempo de 360 s para avaliar a estabilidade do sistema.



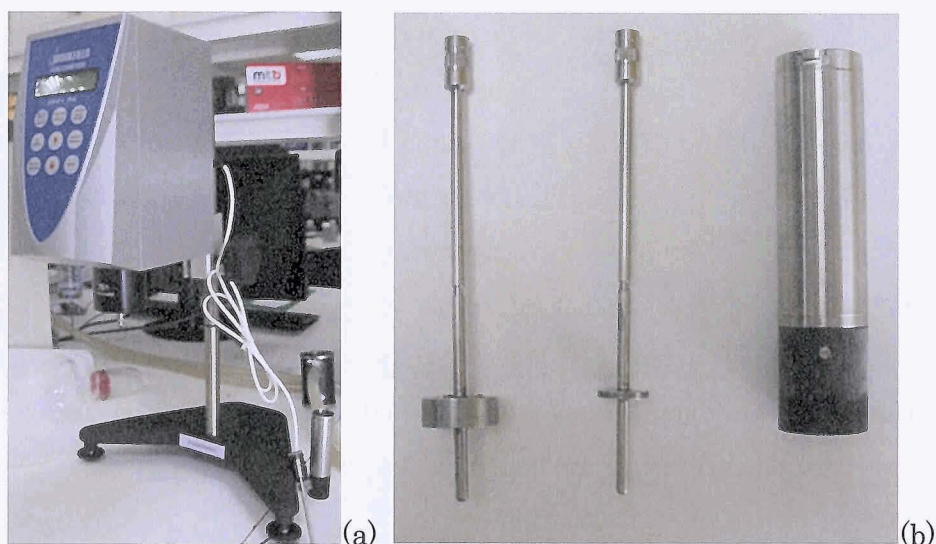


Figura 3.13. a)Viscosímetro *Brookfield modelo DV II+ Pro* b) pinos 63, 62 e célula (Cortesia Flex2000).

### 3.3. Equipamentos principais

#### 3.3.1. Granulador de pós por aspersão-congelamento e liofilizador

A técnica de granulação de pós por aspersão-congelamento, seguido de liofilização, é uma das técnicas mais adequadas para obter grânulos de elevada qualidade, garantindo a homogeneidade de todos os materiais de diferentes naturezas, formas e tamanhos. O princípio de funcionamento desta técnica encontra-se ilustrado esquematicamente na Figura 3.14. O princípio base consiste na preparação de uma suspensão aquosa contendo todos os componentes sólidos e aditivos de processamento, que passa geralmente por um peneiro de malha adequada para remover impurezas, sendo depois bombeada através de uma bomba peristáltica e simultaneamente aspergida pela acção do ar comprimido para um recipiente contendo azoto líquido em agitação constante, o qual congela instantaneamente as gotículas de suspensão formadas, mantendo a sua forma arredondada, dando origem aos grânulos. Os grânulos obtidos são posteriormente secos sob vazio parcial num liofilizador, em que a fase aquosa é evaporada sem que haja fusão, mantendo a forma arredondada dos grânulos e preservando o grau de homogeneidade conseguido na suspensão de partida. Neste trabalho, foi usado o granulador de modelo *LS-2, PowderPro AB* e o liofilizador

marca *Telstar* que se mostra na Figura 3.15a e Figura 3.15b, respectivamente. Os grânulos foram preparados a partir da suspensão aquosa contendo os pós de liga de alumínio e de hidreto de titânio, e os nanotubos e os aditivos de processamento (ex. dispersante e ligante) passada através de um peneiro de 120  $\mu\text{m}$ , aspergindo-a sobre azoto líquido ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sob agitação permanente de 30 rpm, através de um bico de aspersão de 1,2 mm, sob uma pressão de ar comprimido de 0,8 bar. As gotículas congeladas foram depois liofilizadas a  $-80,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob uma pressão de 0,022 mbar. Estes grânulos foram depois passados através de um peneiro vibratório de malha de 1 mm de abertura para remover aglomerados de grânulos.

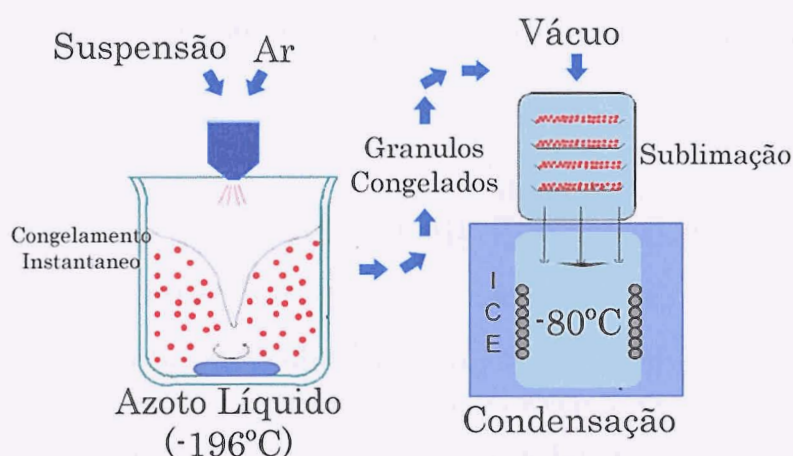


Figura 3.14. Representação esquemática do princípio de funcionamento de um granulador por aspersão-congelamento-liofilização [58].



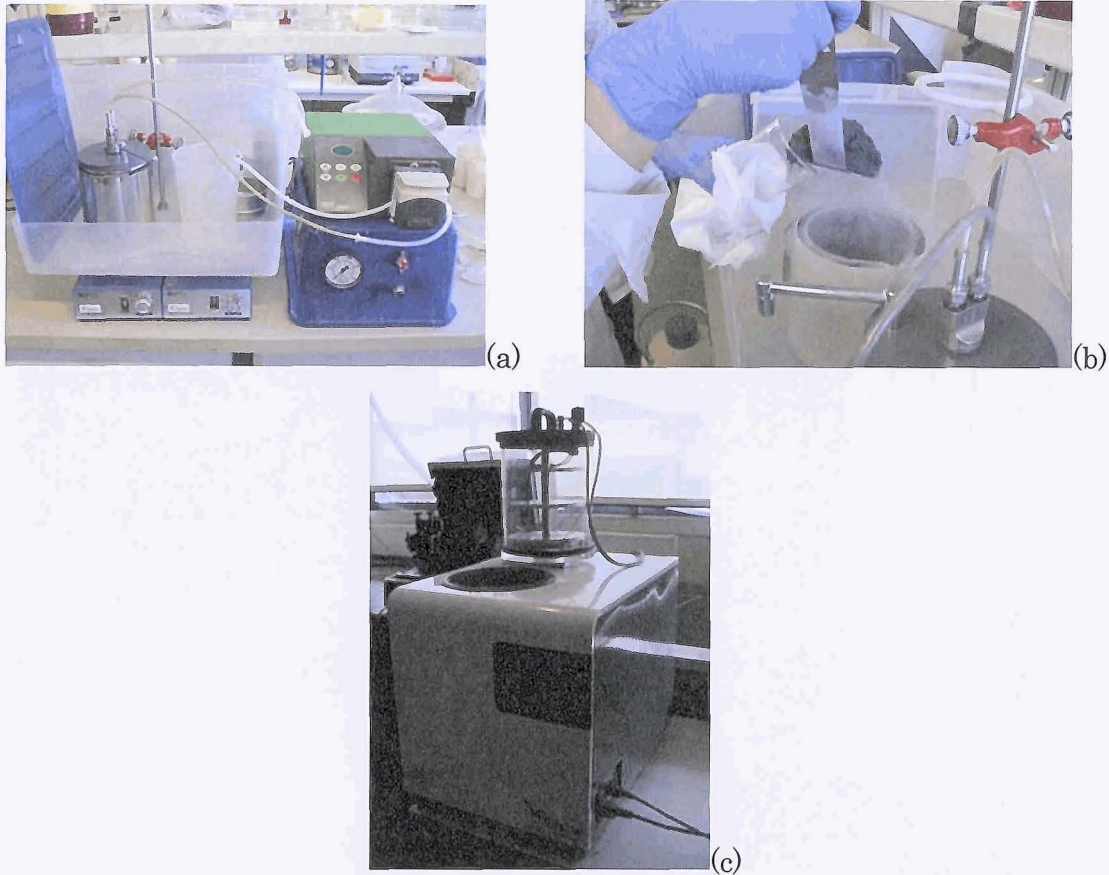


Figura 3.15. (a, b) Granulador por aspersão-congelamento (*LS-2, PowderPro AB*) e (c) liofilizador usados neste trabalho.

### 3.3.2. Prensa a quente (Pressão máxima de 200 bar) e matriz de aquecimento

Uma prensa com a capacidade de exercer uma pressão máxima de 200 bar (aproximadamente 1.44 ton de carga) e uma matriz de aquecimento geralmente usada para preparar material precursor para a obtenção de espumas metálicas, a partir de pós de metal e agente expensor [59] foram inicialmente usadas, neste trabalho como se mostra nas Figura 3.16a e Figura 3.16b, respectivamente. A matriz de aquecimento construída propositadamente para este fim é constituída por uma manta de aquecimento (temperatura máxima permitida de 400°C) e um molde incluindo punções (superior e inferior) de aço [59]. Para evitar o risco de o material precursor aderir à parede interna do molde ou dos punções, estes eram revestidos por uma espessura fina de pasta de grafite (*Molykote, Kraft*). A monitorização da temperatura

da manta de aquecimento era feita através de um termopar do tipo K colocado num orifício presente no próprio molde de aço.

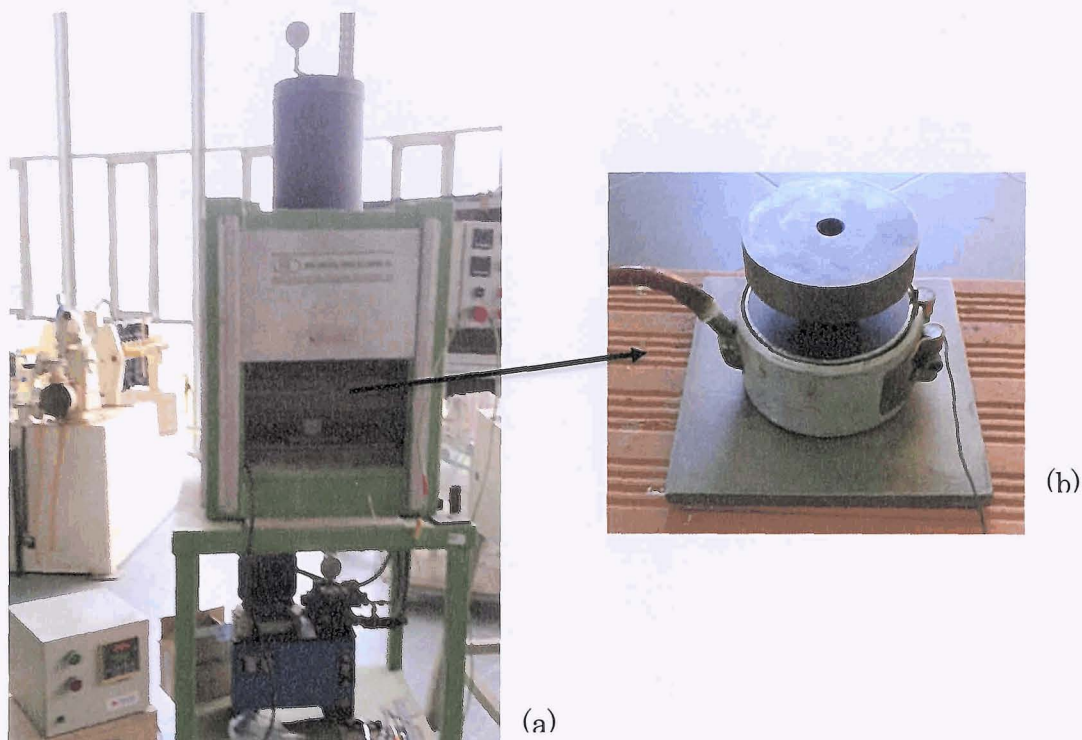


Figura 3.16. (a) Prensa de pratos paralelos; (b) Matriz de aquecimento.

Esta prensa não se tornou eficaz para a produção de amostras do material precursor de qualidade aceitável, isto é, suficientemente densas (com porosidade residual mínima) a partir dos grânulos compósitos. Por isso foi necessário desenvolver uma nova prensa a quente, cuja sua concepção e construção constituiu uma das tarefas mais importante deste trabalho de cariz inovador, que não estava previamente prevista.

### 3.3.3. Concepção, desenvolvimento e construção de uma nova prensa a quente

Uma nova prensa a quente foi desenvolvida e construída para garantir a produção de materiais precursores a partir de grânulos, com a densidade adequada para a produção de espumas metálicas. Esta nova prensa a quente (Figura 3.17a) possui a capacidade de exercer uma carga máxima de 20 toneladas e tem acoplado um forno móvel para permitir a prensagem uniaxial com ou sem temperatura. Este



forno tem a particularidade de o aquecimento ser efectuado através de um sistema de duas lâmpadas comerciais de halogéneo de 1000 Watts de baixo preço, permitindo taxas de aquecimento elevadas (média 40°C/min), tornando-se um consumível de fácil substituição. Esta prensa foi usada antes de estar finalizada no que respeita à aparência e ao sistema de controlo, devido à urgência na execução desta Tese de Mestrado, de modo a garantir o alcance dos objectivos propostos dentro dos prazos. Basicamente, os grânulos são vazados para a cavidade de um molde que se encontra no centro de um forno movível (Figura 3.17c). Após o ciclo de prensagem escolhido, o molde é colocado inversamente e um contra-molde é colocado na parte de cima, exercendo-se força através de um pistão/embolo que empurra o punção extraíndo desta forma o prensado (a amostra de material precursor), sem dano.

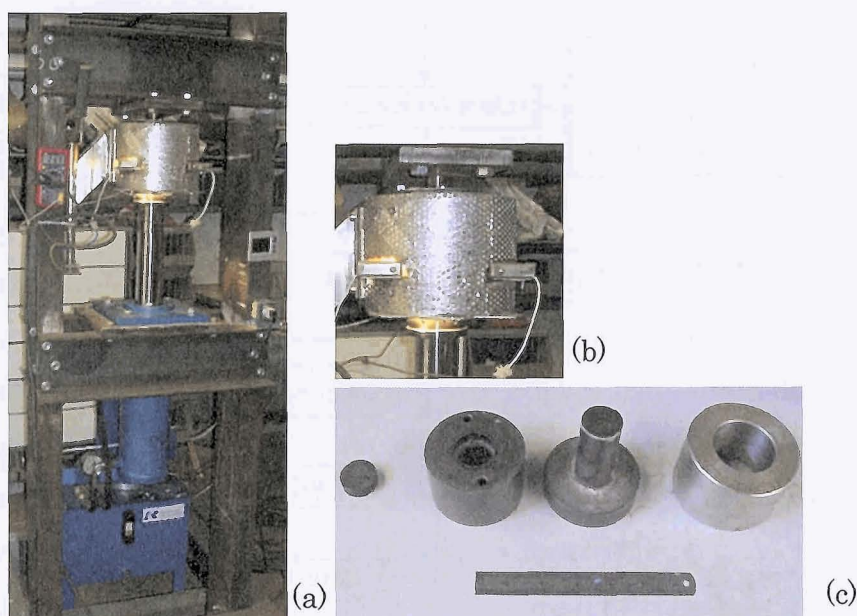


Figura 3.17. (a) Vista geral da nova prensa a quente desenvolvida e construída especificamente para este trabalho; (b) Visualização do forno; (c) Matriz de aquecimento.

### 3.3.4. Forno de expansão

Para a obtenção das espumas de alumínio, as amostras de material precursor eram aquecidas até temperaturas acima da sua temperatura de fusão num forno pré-aquecido a 700°C, durante alguns minutos.

### 3.4. Descrição detalhada do processo

A Figura 3.18 apresenta um resumo esquemático do procedimento experimental adoptado para o fabrico de espumas de alumínio reforçadas com CNTs.

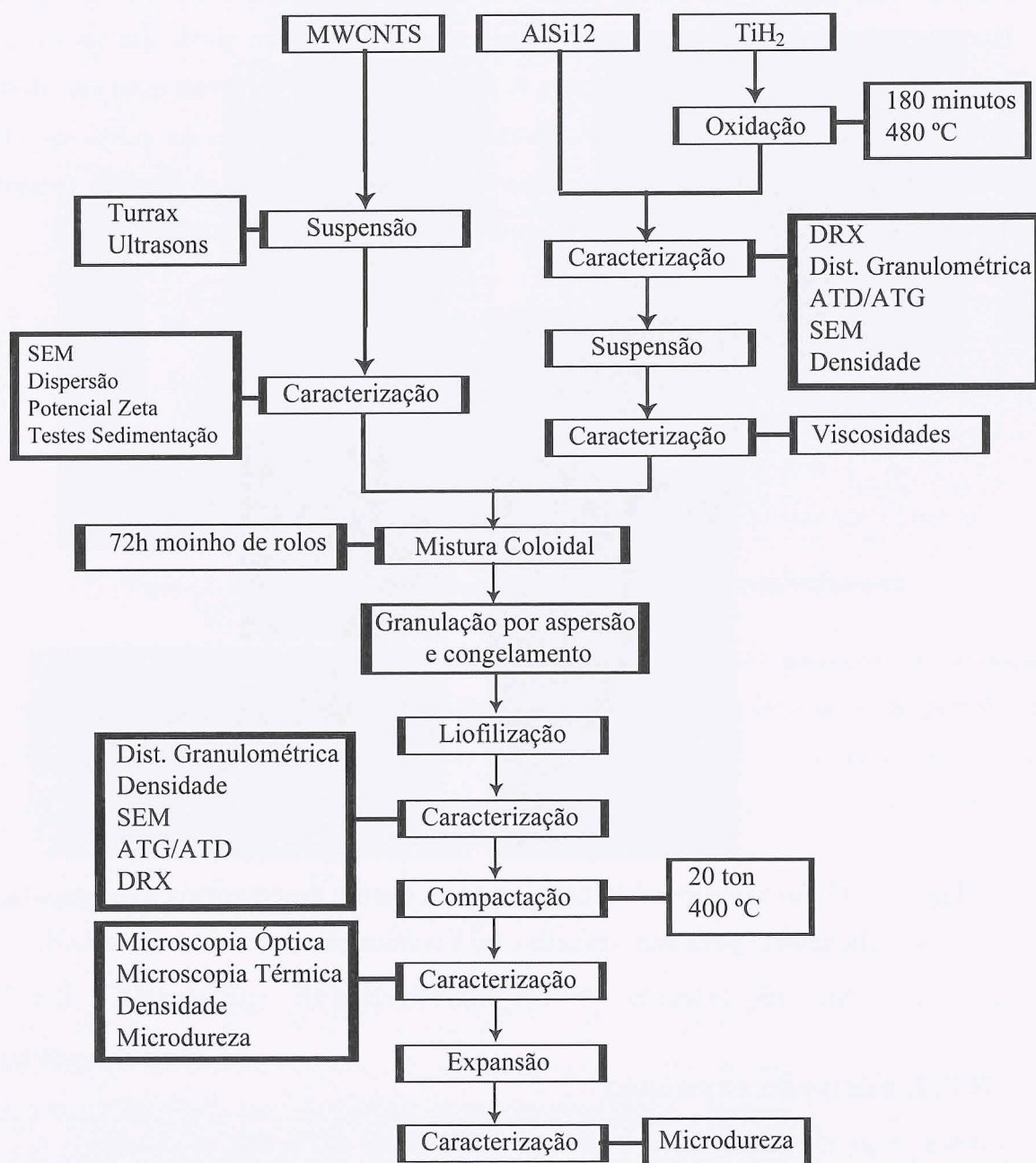


Figura 3.18. Fluxograma do procedimento experimental adoptado neste trabalho.



## Capítulo 4

# Resultados e discussão

### 4.1. Propriedades do pó de liga de alumínio

No fabrico das espumas metálicas é importante conhecer as propriedades do metal que se pretende expandir, as quais influenciam a cinética do processo de expansão. Como se sabe, as espumas metálicas obtidas através do processo de Pulverotecnologia, formam-se devido principalmente a dois mecanismos que deverão ocorrer em simultâneo, a decomposição térmica do agente expensor e da fusão do metal ou liga metálica que se pretende expandir. Desta forma, algumas propriedades foram avaliadas para complementar as fornecidas pelo fornecedor (secção 3.1.1), usando as técnicas descritas na secção 3.2. Desta avaliação, verificou-se que as partículas de pó de liga AlSi12 são maioritariamente de geometria quase-esférica e alongada (Figura 4.1) com um tamanho médio de 32  $\mu\text{m}$  (Figura. 4.2), usando a microscopia electrónica de varrimento (SEM, secção 3.2.7 ) e a técnica de *Coulter Counter* (secção 3.2.2). Observou-se também que a morfologia das partículas é predominantemente esférica, a sua superfície é irregular, e que as de menor dimensão apresentam uma certa tendência para a aglomeração. Esta forma arredondada das partículas é típica e está relacionado com o método de fabrico destes pós, os quais são obtidos por atomização do alumínio em estado líquido. Aspirado para uma câmara onde se introduz um jacto de ar pressurizado, o alumínio líquido desintegra-se em pequenas partículas de geometria quase-esférica, sendo depois peneirado e

classificado de acordo com a sua granulometria. O pó de liga de AlSi12 usado neste trabalho apresenta uma densidade de  $2,595 \text{ g/cm}^3$  (desvio padrão de  $0.036 \text{ g/cm}^3$ ), determinado pelo método do picnómetro de Hélio.

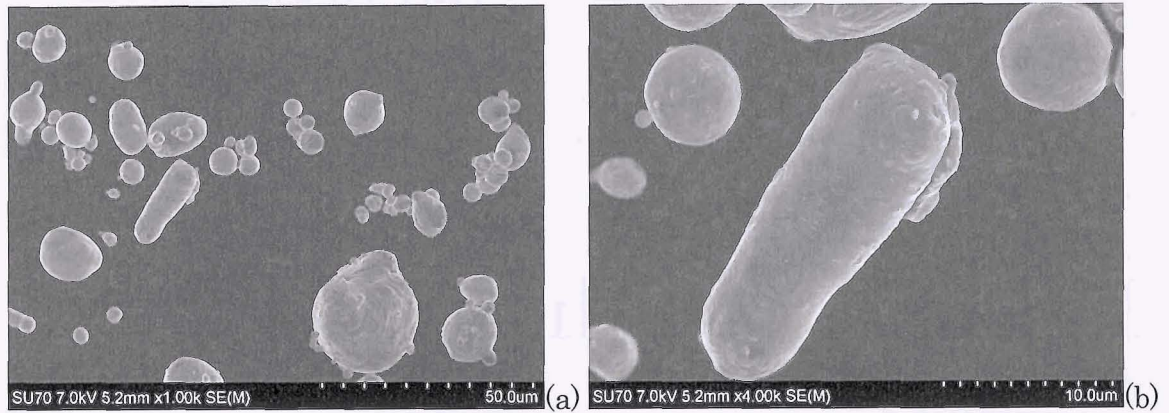


Figura 4.1. Micrografias de SEM de pós de alumínio em diferentes magnitudes: (a) vista geral; (b) vista mais detalhada.

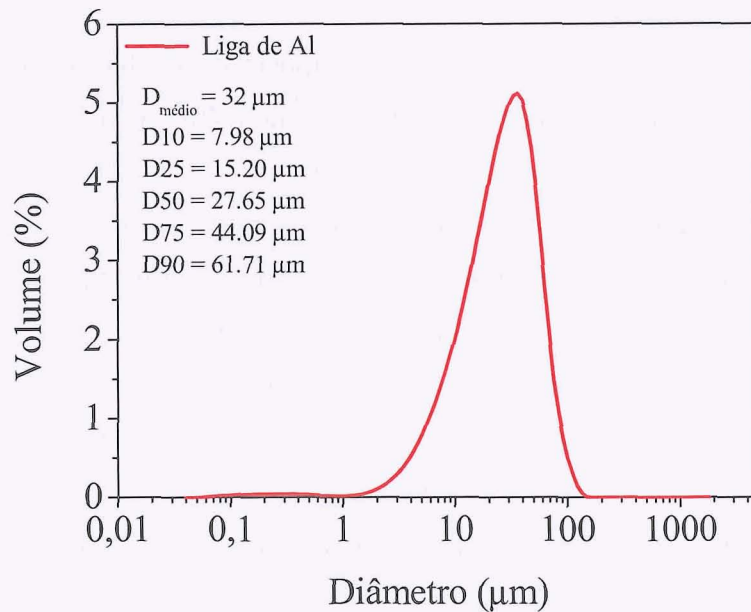


Figura 4.2. Curva de distribuição granulométrica do pó de liga de AlSi12 usado neste trabalho.

O comportamento térmico do pó de liga de AlSi12 usado foi ainda estudado recorrendo a técnicas de análise térmica (ATG/ATD), secção 3.2.5) e de microscopia térmica (secção 3.2.8), com o objectivo de conhecer o seu comportamento e parâmetros, como a sua temperatura de fusão. Este é um dos parâmetros que deve ser conhecido para ajustar a temperatura do ciclo térmico na etapa de fabrico da espuma



propriamente dita, e o tratamento térmico de pré-oxidação do hidreto de titânio (usado como agente expensor). Mais o comportamento térmico do pó após prensagem é também importante, principalmente para verificar se existe propensão para a formação de fendas originadas pela própria composição da liga metálica. Na Figura 4.3. apresentam-se as curvas de análise térmica (ATG/ATD) obtidas submetendo o pó de alumínio a uma velocidade de aquecimento numa atmosfera de ar, escolhida por corresponder a atmosfera usada no fabrico da espuma. A temperatura de fusão deste pó é de aproximadamente 586°C. Esta curva também evidencia a oxidação da liga de alumínio devido à presença de oxigénio, com o aumento/ganho de peso principalmente após o seu amolecimento. Através dos resultados da microscopia térmica (Figura 4.4) verifica-se que esta liga não tem tendência para formar fendas catastróficas, o que de outro modo poderia influenciar negativamente a formação da espuma de alumínio. No entanto, verifica-se a tendência para expandir (em volume) na direcção da prensagem uniaxial, formando-se “poros celulares” (Figura 4.5), tal pode ser atribuído a gases que ficaram aprisionados durante a compactação das partículas do pó, ou à própria composição química da liga. Existem espumas de liga de alumínio que podem expandir sem recurso a agente expensor, como o caso das ligas de Al-Mg, em que magnésio (Mg) é o responsável pela porosidade devido á sua elevada afinidade com o gás [60]. Este elemento também está presente na composição desta liga, mas em reduzidas percentagens (0.070% de Mg, Tabela 3.1).

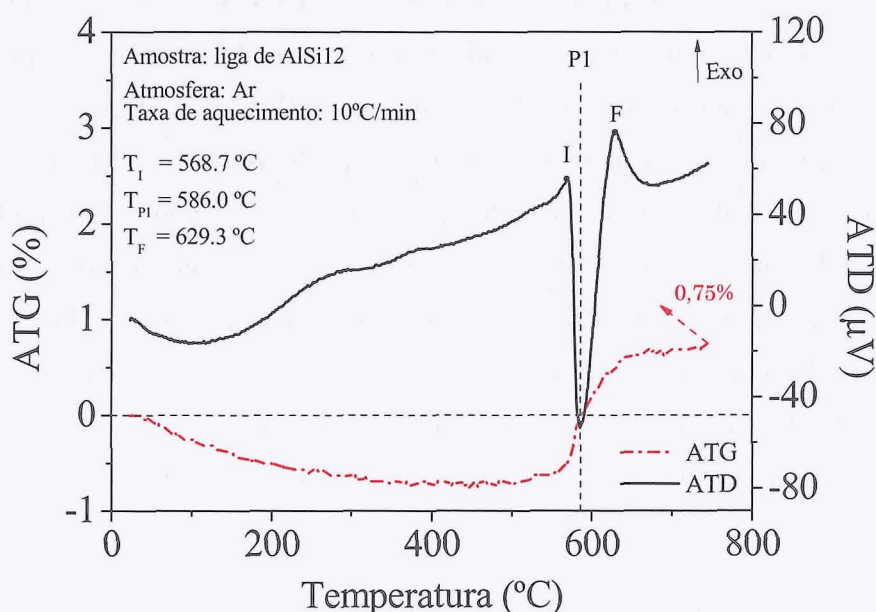


Figura 4.3. Curvas ATG/ATD para o pó de AlSi12 estudado.

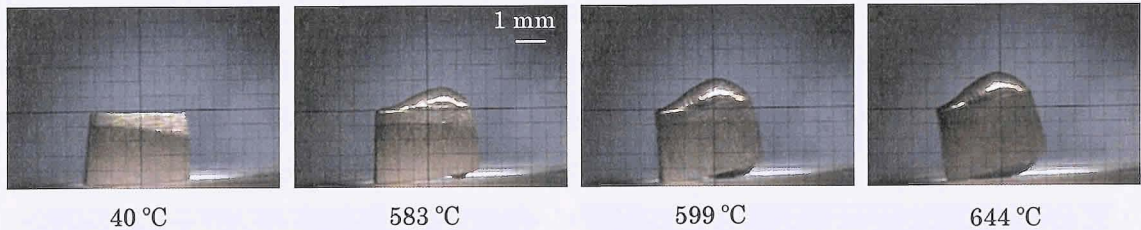


Figura 4.4. Microscopia térmica de um compactado de pó de AlSi12 obtido pela combinação de uma prensagem uniaxial a frio (200 bar, 5 minutos), seguido de aquecimento até 400 °C, mantendo-se durante 40 minutos a esta temperatura, e de uma prensagem a quente (200 bar, 25 minutos).

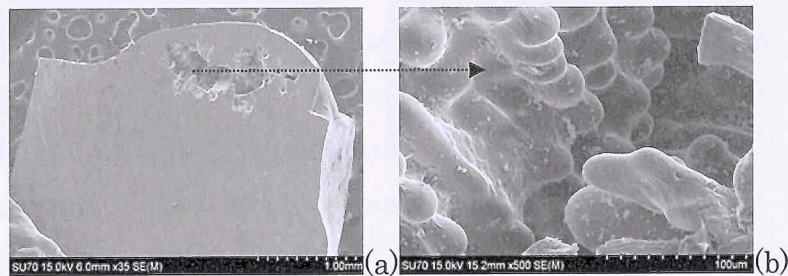


Figura 4.5. Micrografia obtida por SEM da amostra de prensado de pó de AlSi12, após o ensaio de microscopia térmica, com a visualização do aspecto geral do “poro celular” gerado (a) e da sua superfície (b).

## 4.2. Propriedades do pó de hidreto de titânio

O hidreto de titânio foi o agente expensor usado neste trabalho, pois é o melhor agente expensor para expandir alumínio e suas ligas [17]. As propriedades mais importantes do pó de hidreto de titânio que influenciam o processo de expansão do material precursor, e consequentemente a qualidade das espumas foram analisadas. O pó de hidreto de titânio recebido apresenta uma morfologia formada por partículas de tamanhos irregulares e variável (Figura 4.6.), sendo caracterizado por um tamanho médio de partícula de 6.13  $\mu\text{m}$  (Figura 4.7), e uma densidade obtida pelo picnômetro de Hélio de 3,727  $\text{g/cm}^3$  (desvio padrão de 0,042  $\text{g/cm}^3$ ). O espectro de difração de raio-X (DRX) mostrado na Figura 4.8. corresponde aos dados de difração do pó tetragonal condizente com a ficha de difração JCPDS 03-065-0708.



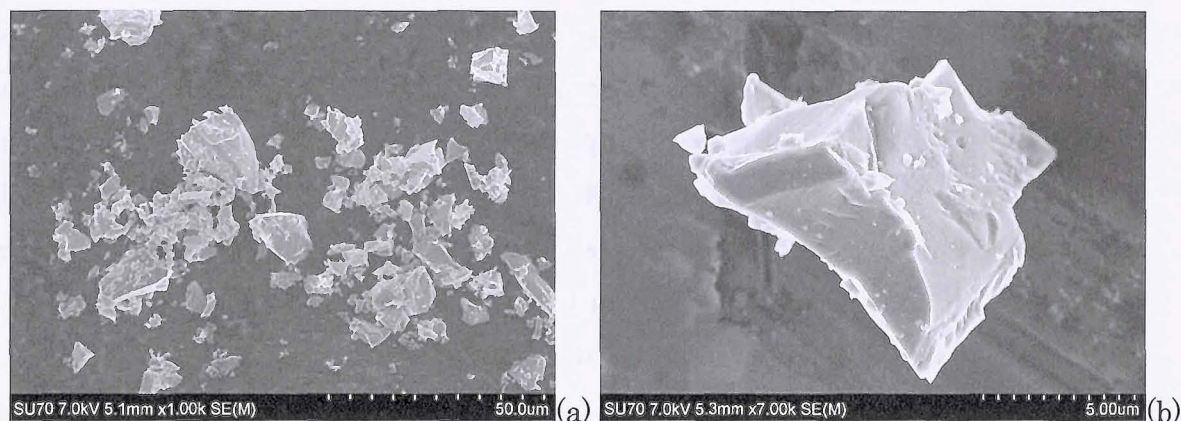


Figura 4.6. Micrografias de SEM do pó de  $\text{TiH}_2$  (tal e qual como recebido) e de uma partícula evidenciando a sua superfície.

O  $\text{TiH}_2$  é o responsável pela formação das bolhas de gás no interior da liga de alumínio, devido à sua decomposição térmica com a libertação de um gás, o hidrogénio. Sabe-se, actualmente, que para obter espumas metálicas de qualidade, as temperaturas de fusão do metal a expandir e do início de decomposição térmica do agente expensor devem ser próximas [3], para que a matriz metálica não ofereça resistência às bolhas de gás formadas conduzindo a poros celulares fechados de geometria predominantemente esférica, em vez de poros celulares de geometria tipo “fenda” devido à matriz ainda se encontrar no estado semi-sólido [14]. Sabe-se, que a decomposição térmica do  $\text{TiH}_2$  ( $< 300^\circ\text{C}$ ) é muito inferior à temperatura de fusão do alumínio e suas ligas ( $> 500^\circ\text{C}$ ). Existem duas vias possíveis para fazer coincidir as temperaturas. A primeira é baixar a temperatura de fusão com a adição de um elemento de liga (ex. silício), mas neste caso existe alteração da composição química da liga, originando espumas com propriedades mecânicas sempre diferentes. A segunda via que foi a usada neste trabalho consiste em submeter o pó de agente expensor (neste caso o  $\text{TiH}_2$ ) a um tratamento de pré-oxidação para promover a formação de uma película muito fina de óxidos de titânio à volta de cada partícula, atrasando a sua decomposição térmica para se aproximar do instante de fusão da matriz metálica do material precursor. É evidente, que este processo provoca uma redução da percentagem de  $\text{H}_2$  presente no pó, mas sabe-se que apenas 25% do  $\text{H}_2$  libertado é necessário para obter uma espuma sólida altamente porosa, sendo o restante perdido durante o processo de formação da espuma [17]. A influência do efeito deste tratamento de oxidação do pó de  $\text{TiH}_2$  ( $480^\circ\text{C}$ , 180 minutos) foi também avaliada em termos distribuição granulométrica e de difracção de raio-X, como se

mostra nas Figs. 4.7 e 4.8, respectivamente, em que compara-se o pó antes e após o tratamento de pré-oxidação. O ciclo térmico usado neste trabalho teve por base um estudo exaustivo levado a cabo pelo grupo do HMI/UTB [15] em que 3 g de pó de  $\text{TiH}_2$  era colocado num cadinho de alumina, num forno pré-aquecido a  $480^\circ\text{C}$  durante 180 minutos, sendo de seguida, arrefecidos ao ar. Destas análises, verificou-se que o tamanho médio das partículas aumenta ligeiramente passando de  $6.09\ \mu\text{m}$  para  $7.81\ \mu\text{m}$  (Figura 4.7), resultado da formação da película de óxido de titânio (Figura 4.8). O nível de oxidação das partículas de pó de  $\text{TiH}_2$ , antes (Figura 4.8a) e após (Figura 4.8b) a pré-oxidação, é claramente observado nas superfícies das partículas por SEM, em que a rugosidade da superfície aumenta com o nível de oxidação das mesmas.

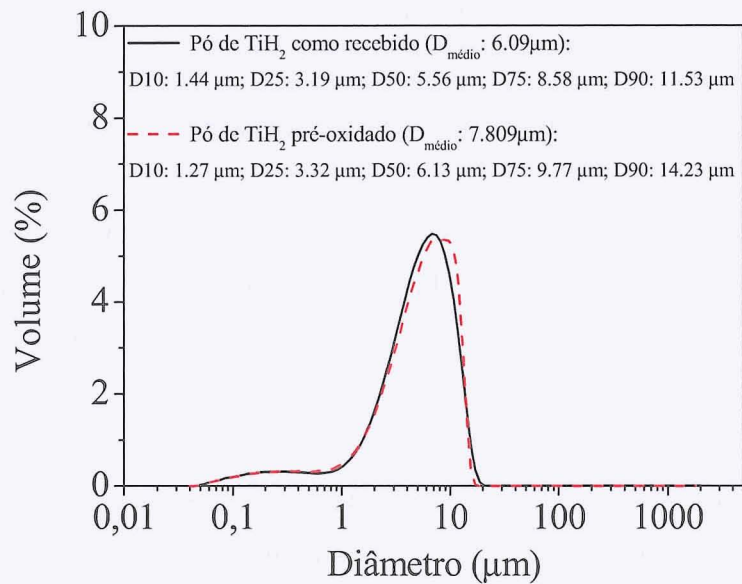


Figura 4.7. Curvas de distribuição granulométrica do pó de liga de  $\text{AlSi12}$  antes e após pré-oxidação.

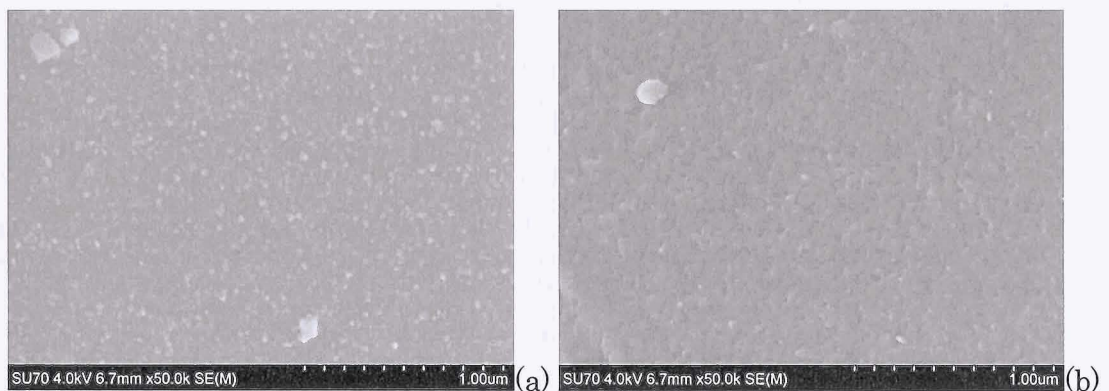


Figura 4.8. Nível de oxidação do pó de  $\text{TiH}_2$  antes (a) e após pré-oxidação (b).



Assim, o hidreto de titânio original perde algum hidrogénio durante a oxidação, dando origem a pó constituído por uma mistura de compostos químicos ( $\text{TiH}_{1.5}$ ;  $\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ), como se mostra nos resultados obtidos por difracção de raio-X (Figura 4.9), e nas imagens mostrando a mudança de cor inicial preta para a cor azul esverdeada (Figura 4.10).

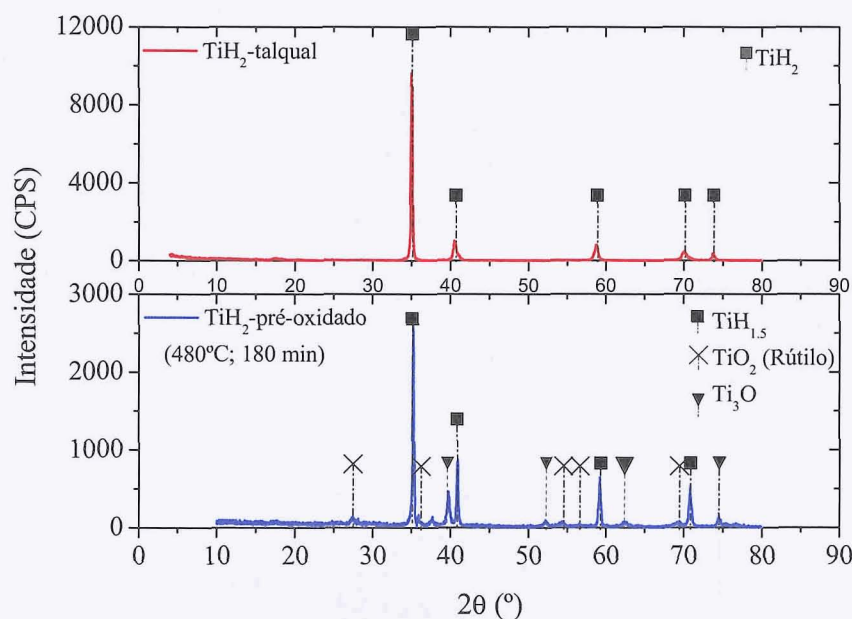


Figura 4.9. Espectro de difracção de raio-X do pó de  $\text{TiH}_2$  recebido e após ser submetido a um tratamento de oxidação (480°C, 180 min).



Figura 4.10. Aspecto do pó de  $\text{TiH}_2$ , após oxidação.

A decomposição térmica e a oxidação do pó de  $\text{TiH}_2$  foram, ainda estudadas recorrendo a técnicas de análises térmicas, que são geralmente usadas para otimizar o ciclo de pré-oxidação para garantir que as temperaturas de fusão e de decomposição térmica coincidam, como foi anteriormente referido. A Figura 4.11 compara as curvas de ATG/ATD do pó de  $\text{TiH}_2$  antes e após a pré-oxidação. Dos resultados, verifica-se claramente que este tratamento térmico é adequado para obter espumas de qualidade,

uma vez que com este tratamento de pré-oxidação, a temperatura de início da decomposição térmica passa de 291°C para 550°C (Figura 4.11), a qual é próxima da temperatura de fusão da liga de alumínio (586°C, Figura 4.3). As análises térmicas foram efectuadas numa atmosfera de ar, para ser igual a atmosfera usada no fabrico das espumas de alumínio, existindo competição entre dois mecanismos, a decomposição térmica com a libertação de hidrogénio e a sua oxidação, que corresponde a uma perda e a um ganho de massa, respectivamente. Os picos endotérmicos e exotérmicos correspondem respectivamente à decomposição térmica do material e às reacções de oxidação com a libertação de hidrogénio, respectivamente [61]. O ganho final de massa devido á oxidação é diferente 33.7% (pó de TiH<sub>2</sub> recebido) e 24.8% (pó de TiH<sub>2</sub> pré-oxidado), devido à diferença do nível de oxidação do pó no início do ensaio.

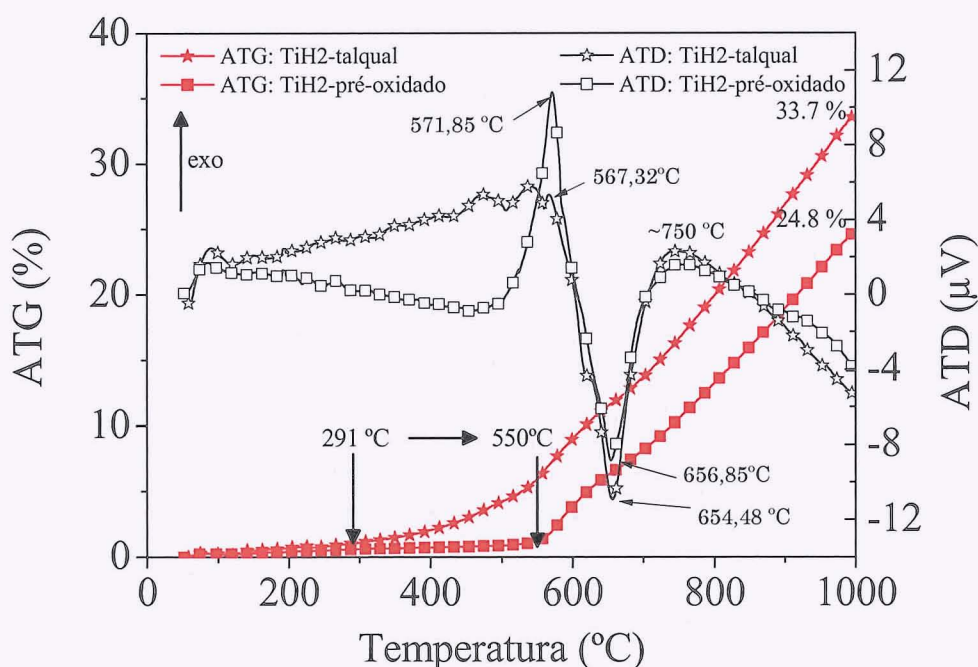


Figura 4.11. ATG/ATD curvas de pó de TiH<sub>2</sub>, antes e após pré-oxidação, submetidos a uma atmosfera de ar, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

### 4.3. Propriedades dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com 3.67–4.05% de grupos carboxílicos (–COOH), grau de pureza de 95%, diâmetro interno de 2–5 nm,



e diâmetro externo inferior a 8 nm, e com comprimento longitudinal de 10–30  $\mu\text{m}$ , correspondendo a uma área superficial de 350–420  $\text{m}^2/\text{g}$ , foram usados neste trabalho. A Figura 4.12 apresenta algumas imagens dos nanotubos de carbono obtidas por SEM e por TEM.

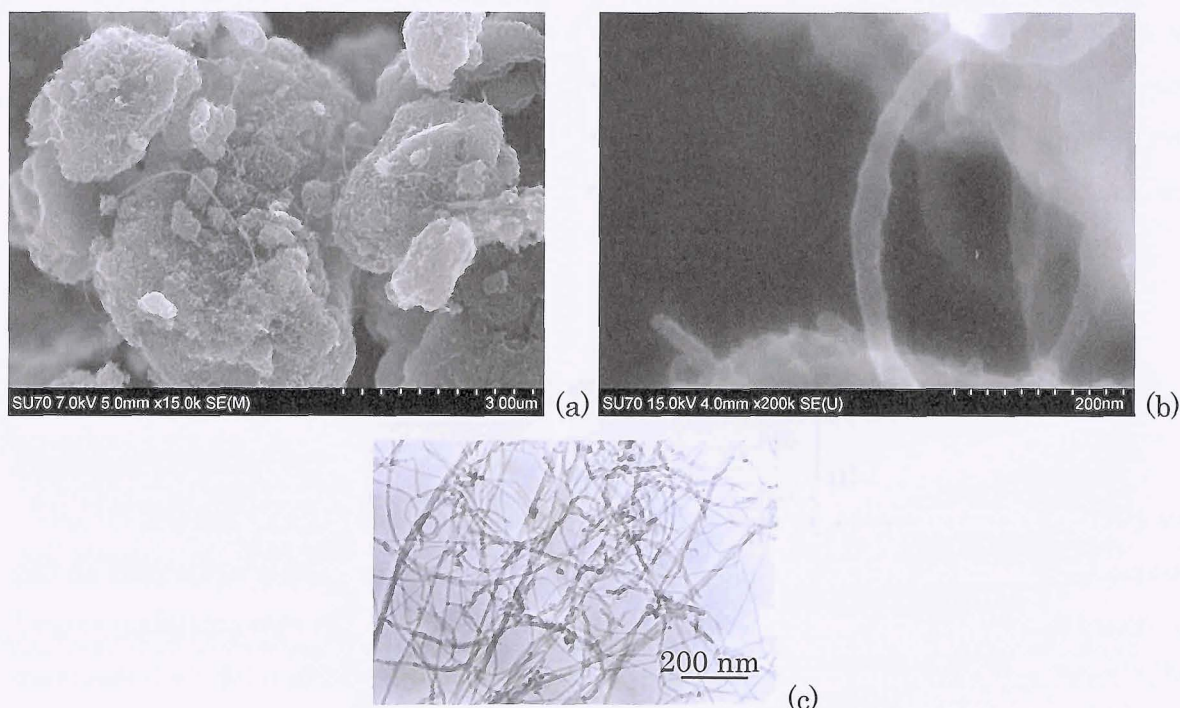


Figura 4.12. Micrografias obtidas por SEM (a, b) e TEM (c).

A electroforese é o fenómeno que ocorre quando partículas electricamente carregadas submetidas a um campo eléctrico se movem em direcção ao eléctrodo de polaridade oposta à sua carga superficial, com uma velocidade proporcional ao campo eléctrico aplicado. Isto permite usar esta técnica para avaliar a influência dos aditivos de processamento (dispersante e ligante) escolhidos na carga eléctrica superficial dos MWCNTs–COOH, nomeadamente através da medição do potencial zeta. O potencial zeta é o potencial eléctrico no plano de deslizamento entre a partícula, que se move sob a acção do campo eléctrico conjuntamente com os iões/moléculas mais fortemente adsorvidos, e o meio líquido circundante.

A caracterização electroforética dos MWCNTs–COOH foi feita de acordo com o procedimento experimental descrito na secção 3.2.3, na presença e na ausência de *NanoSpenseAQ* e de PVA como agentes de dispersão, mantendo a força iónica constante através da adição de KCl 0.001M. A Figura 4.13 apresenta as curvas de

potencial zeta em função do pH, obtidas naquelas condições. A escolha do álcool polivinílico (PVA) deveu-se ao seu papel multifuncional (ligante, surfactante e inibidor de corrosão [48]), fazendo parte de uma classe de polielectrólitos amplamente usados para promover a estabilização de suspensões, incluindo de CNTs.

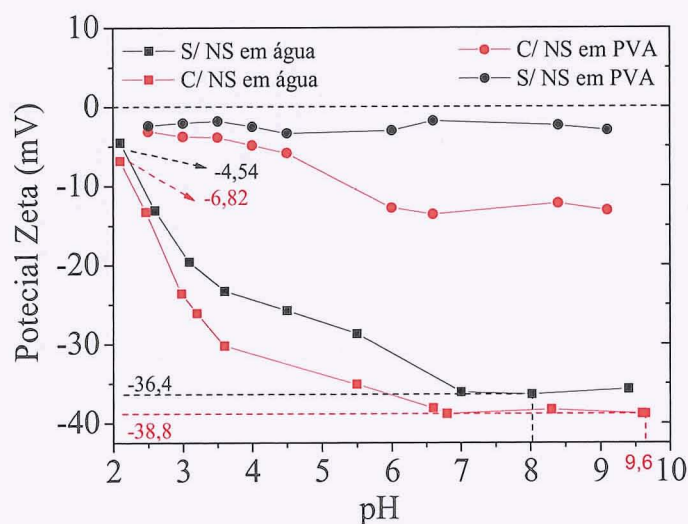


Figura 4.13. Variação do potencial Zeta em função do pH, da suspensão de MWCNTs-COOH em água e PVA, com e sem *Nanosperse AQ*.

Da análise das curvas da Figura 4.13, verifica-se que nenhuma curva intersecta o potencial zeta de valor igual a zero. Este ponto, designado por ponto isoelétrico, corresponde ao ponto de maior instabilidade do sistema, em que não existe movimentação das partículas carregadas na presença de um campo eléctrico. Tal é devido aos MWCNTs usados se encontrarem já funcionalizados com grupos carboxílicos (-COOH). Observa-se, também que quanto mais básico é o meio ( $\text{pH} > 7$ ), maior será a presença de cargas de mesmo sinal, que irão repelir-se, mantendo as partículas em suspensão. Os valores absolutos de potencial zeta são mais elevados na presença do dispersante, indicando que o *NanoSperse AQ* promove a estabilização das suspensões. Também se observa da Figura 4.13 que os valores de potencial zeta medidos na presença de PVA são significativamente inferiores, mantendo-se praticamente constantes ao longo de toda a gama de pH na ausência de *NanoSperse AQ*. A adição deste dispersante torna os valores de potencial zeta mais negativos, especialmente para a região de  $\text{pH} > 6$ . Este efeito, observado também por outros autores [62, 63], foi atribuído à absorção do PVA pelas paredes dos MWCNTs através



de pontes de hidrogénio. A adsorção de uma camada de macromoléculas à superfície das partículas pode afastar o plano de deslizamento da superfície das partículas e alterar a forma do potencial zeta. Por outro lado, a adsorção à superfície das partículas de macromoléculas com grupos funcionais ionizáveis (polieletrólitos), para além de poder afastar o plano de deslizamento, modifica a sua carga eléctrica superficial, podendo exercer um efeito complexo no potencial zeta. Por exemplo, a adsorção de espécies aniónicas desloca o ponto iseléctrico em sentido oposto na escala de pH. Destes resultados, verifica-se que a presença de *Nanosperse AQ* promove claramente a estabilidade do sistema pelo aumento das forças de repulsão entre as partículas, mantendo-as em suspensão.

#### 4.4. Optimização reológica de suspensões

O processamento coloidal, a partir da preparação de uma suspensão aquosa de pós de diferentes naturezas (liga de AlSi12, TiH<sub>2</sub> e nanotubos de carbono), diferentes formas (esféricos e/ou alongados, angulares, tubulares) e diferentes tamanhos (micro e manométrica), foi o método escolhido para garantir uma boa dispersão dos MWCNTs na mistura de pós de liga AlSi12 e de TiH<sub>2</sub>. Neste contexto, e para que as suspensões aquosas tenham uma elevada concentração em sólidos, foi necessário ajustar vários parâmetros como a concentração máxima de sólidos, os aditivos de processamento, o tipo e a quantidade de dispersante necessária para garantir boas propriedades reológicas, para a posterior preparação de grânulos, a partir desta suspensão através da granulação por aspersão-congelamento e liofilização. De seguida, apresentam-se os resultados mais importantes visando obter suspensões com elevadas concentrações de sólidos em meio aquoso, estáveis e de baixa viscosidade, na presença de todos os aditivos de processamento.

#### 4.4.1. Aditivos de processamento

Testes de sedimentação foram inicialmente usados para avaliar a eficácia de três dispersantes, o *Dolapix CE64*, um detergente simples, e um dispersante comercial (*NanoSperse AQ*) usado especificamente para MWCNTs. A capacidade dos dispersantes para baixar a viscosidade e manter as partículas em suspensão são indícios da eficácia dos dispersantes. Na primeira fase, o estudo recaiu sobre saber qual o melhor desfloculante para a dispersão do MWCNTs funcionalizados com grupos carboxílicos. Assim, testes de sedimentação permitiram avaliar a estabilidade do sistema, pela observação visual do volume de sedimento. Suspensões aquosas de MWCNTs, preparadas sob agitação mecânica e ultrasónica, eram depois divididas em várias provetas, às quais eram adicionadas quantidades diferentes de dispersante. Cada proveta era agitada para permitir a dispersão de sólidos e deixada em repouso para avaliar a evolução do sedimento formado ao longo do tempo. Para comparar era sempre preparada uma proveta (nas figuras corresponde sempre à primeira proveta), sem qualquer tipo de dispersante. Por exemplo, 50 ml de uma suspensão aquosa contendo 0.05 g de MWCNTs foi preparada, e dividida em 5 provetas de 10 ml, às quais foram adicionadas várias concentrações de *Dolapix CE64* (0, 1, 2, 6, 8, 10 gotas), como se mostra a Figura 4.14a. Os resultados demonstraram claramente que o dispersante *Dolapix CE64* não permite a dispersão dos MWCNTs (Figura 4.14a), apresentando sedimentação logo após 2 minutos, originando uma observação típica de uma suspensão floculada. Observou-se que este fenómeno é tanto mais acentuado quanto maior for a quantidade de dispersante usado. O mesmo teste foi efectuado usando o detergente vulgar, como se apresenta na Figura 4.14b. O detergente (apenas com ½ gota) apresentou muito melhor comportamento que o *Dolapix CE64*, não se observando sedimentação visível ao fim de 24 horas, enquanto em água, estes estão sedimentados. No entanto, o que permite uma suspensão com uma elevada estabilidade durante um longo período de tempo, é sem dúvida o *NanoSperse AQ*, observando-se que ao fim de 92 horas, este dispersante consegue manter os MWCNTs em suspensão, sem sedimentarem, como se pode observar na Figura 4.14c. Para os testes de sedimentação utilizando *NanoSperse AQ* foram preparadas suspensões com as informações indicadas pelo fornecedor (4 gotas por cada 0.1 g de MWCNTs).



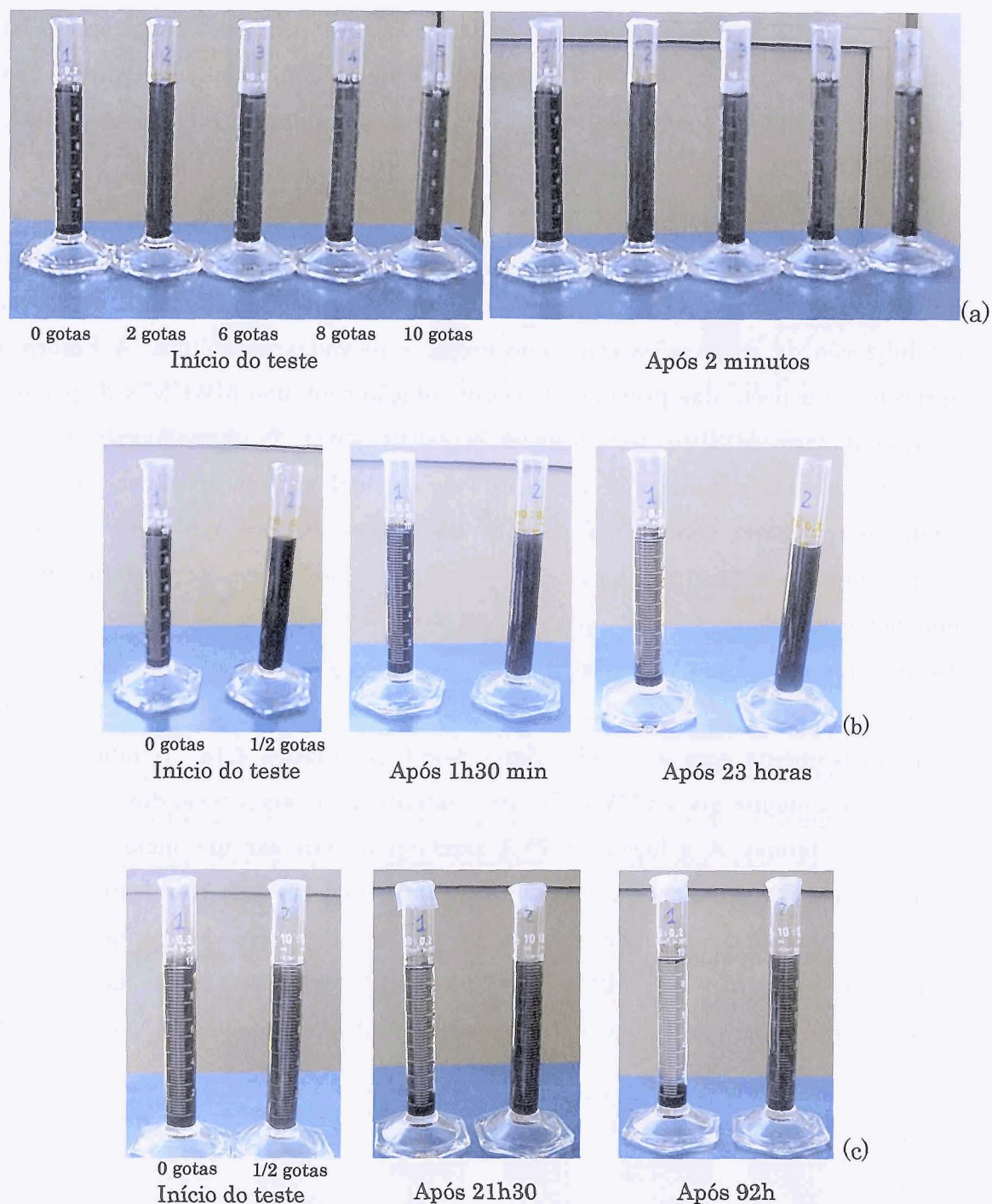


Figura 4.14. Testes de sedimentação usando o Dolapix CE64 (a), detergente (b) e Nano Sperse AQ (c).

Para que as partículas se mantenham em suspensão é necessário que se crie um filme à sua volta por adsorção de moléculas do dispersante. Desta forma, a adição do dispersante a uma suspensão de partículas que se atraem, pode modificar e inverter o sinal das forças de interação, reduzindo o estado de agregação das partículas. Tal é claramente observado usando o dispersante comercial *NanoSperse*

AQ, uma vez que a velocidade de sedimentação diminui em comparação com os obtidos usando Dolapix CE64 e Detergente. Deste estudo, escolheu-se o dispersante comercial *NanoSperse AQ*, pois foi o que apresentou melhores resultados do teste de sedimentação.

De seguida, testou-se também a possibilidade de adicionar à água, álcool polivinílico (PVA), polímero solúvel em água e muito usado como ligante, surfactante e inibidor de corrosão [48], polielectrólito amplamente usado para promover a estabilização de suspensões com concentrações elevadas de sólidos. A Figura 4.15 apresenta o aspecto das provetas de sedimentação contendo MWCNTs dispersos em solução aquosa de PVA na ausência e na presença de *NanoSperse AQ*. Estes resultados demonstraram que a estabilidade coloidal na solução aquosa de PVA foi melhorada quando comparada com os resultados obtidos em água ou usando simplesmente a água com *NanoSperse AQ*. A extensão da sedimentação mesmo após um longo período de tempo superior a 34 dias (326 horas e 40 minutos) foi baixa. Mesmo a proveta que não contém *NanoSperse AQ* apresentou um bom nível de dispersão dos MWCNTs (tempo: 21 horas e 30 minutos, Figura 4.15) comparativamente com a simples água destilada (Figura 4.14). A adição de PVA permite claramente que os MWCNTs se mantenham em suspensão durante um longo período de tempo. A solução de PVA também deverá ser um meio de dispersão adequado para os pós de alumínio, uma vez que as moléculas de PVA contribuem para o aumento das pontes de hidrogénio com o alumínio, melhorando a afinidade entre o alumínio e a superfície dos MWCNTs (Figura 4.16) [48]. Estes resultados permitiram assim, fixar o meio dispersante (solução aquosa de PVA), e o dispersante (*NanoSperse AQ*).

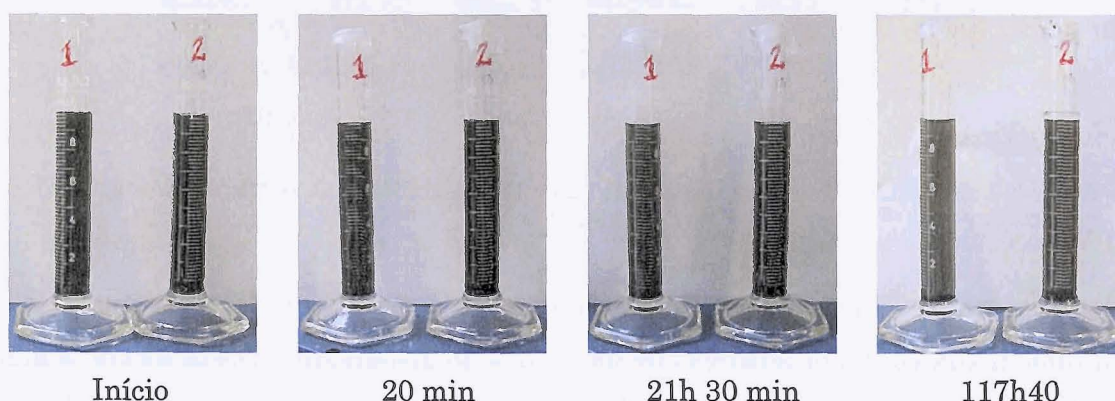


Figura 4.15. Testes de sedimentação numa solução aquosa de PVA, na ausência e na presença de *Nanosperse AQ*.



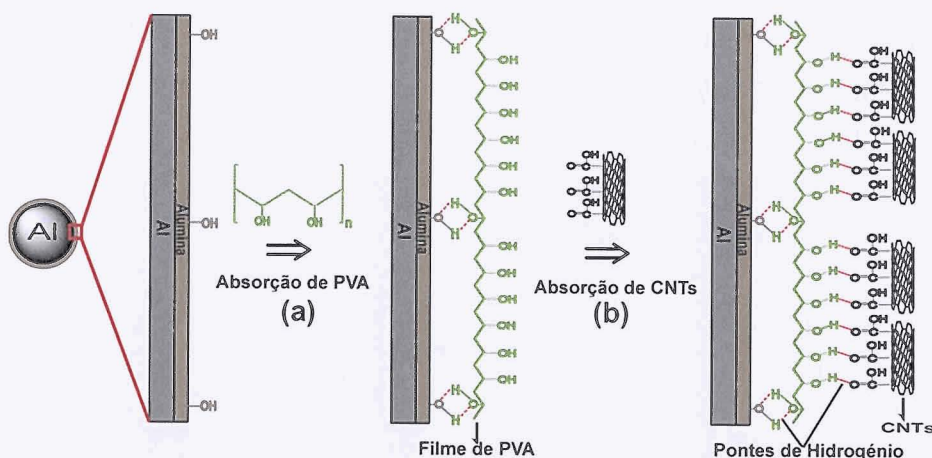


Figura 4.16. Aumento das pontes de hidrogênio na superfície dos grãos de alumínio [48].

#### 4.4.2. Comportamento reológico das suspensões

O comportamento reológico das suspensões é de primordial importância não só nas técnicas de processamento coloidal, mas sobretudo na produção de grânulos por aspersão-congelamento-liofilização. As suspensões não devem apresentar comportamentos reo-espessantes, com fracas propriedades de fluxo a elevadas velocidades de corte, podendo entupir os bicos de atomização/aspersão, e/ou originar grânulos com formas geométricas irregulares (fios) em vez de gotículas esféricas. As suspensões não devem apresentar também viscosidades elevadas, pois podem provocar mesmo o entupimento dos tubos e orifícios de saída da suspensão. Por outro lado, as suspensões também não devem ter viscosidades demasiado baixas pois podem originar a diminuição de tamanho e da densidade dos grânulos formados. Desta forma, foi necessário obter um compromisso para obter suspensões aquosas com concentrações elevadas de sólidos (mistura homogênea de AlSi12 e TiH<sub>2</sub>) e aditivos de processamento, e com propriedades reológicas adequadas para a granulação por aspersão e congelamento. A medição da viscosidade permitiu ajustar a concentração de sólidos e a quantidade de dispersante (*NanoSpense AQ*). Para tal, suspensões contendo uma mistura de pós de AlSi12 e TiH<sub>2</sub> dispersa em uma solução aquosa de 1,5 wt.% de PVA (Figura 4. 17a) foram preparadas tendo em conta o volume mínimo necessário para efectuar as medições no viscosímetro de *Brookfield* usado neste trabalho (secção 3.2.11). Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 4.17b e na Figura 4.17c, em que se visualiza a variação da viscosidade em função da percentagem de sólidos, na ausência de dispersante, e a variação da viscosidade de

uma suspensão aquosa de PVA contendo 49 vol.% de sólidos em função da quantidade de dispersante (*NanoSpense AQ*), respectivamente.

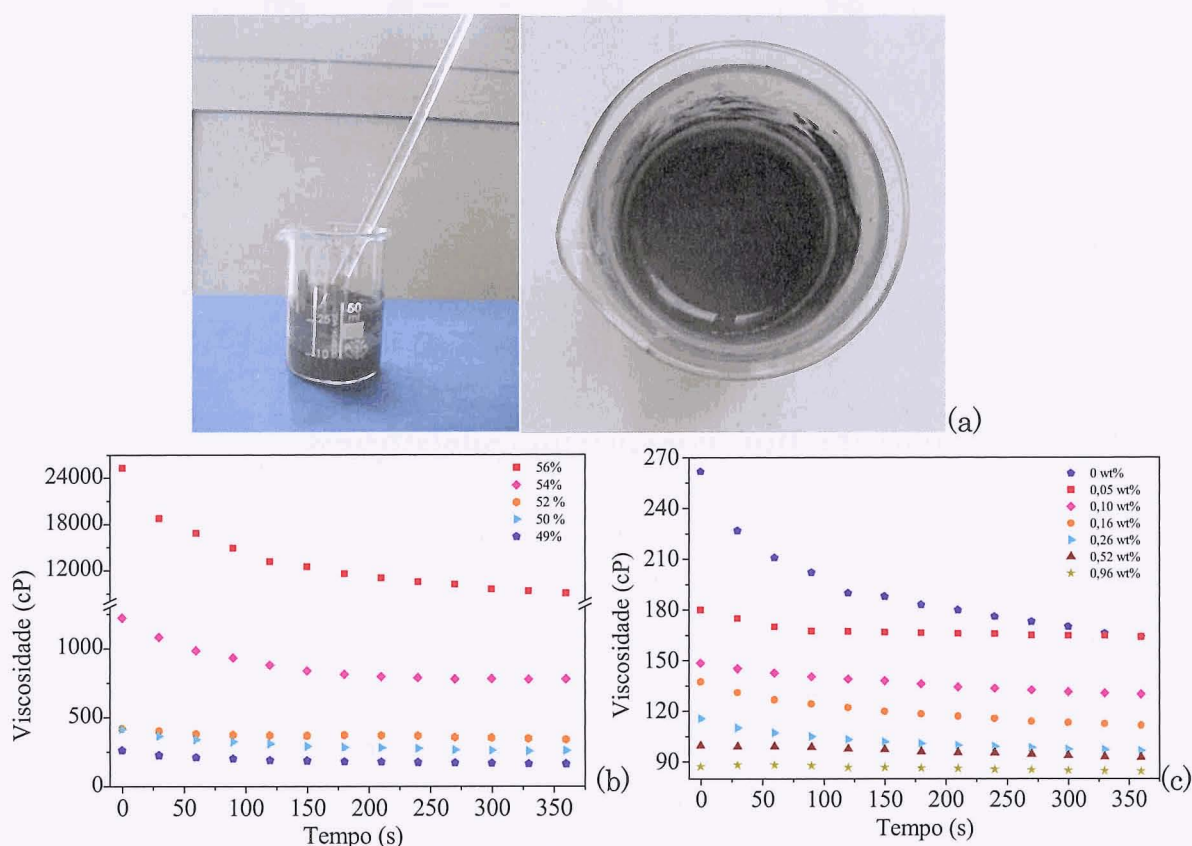


Figura 4.17. Mistura de pós de AlSi12 e TiH<sub>2</sub> dispersa numa solução aquosa de 1,5 wt.% de PVA; (a) Aspecto geral das suspensões; (b) Curvas de viscosidades de suspensões com diferentes concentrações de sólidos na ausência de *NanoSpense AQ*; (c) Curvas de viscosidades de suspensões com 49 vol.% de sólidos e com diferentes concentrações de *NanoSpense AQ*.

Destes resultados, verificou-se que a viscosidade de todas as suspensões, na ausência de dispersante variava muito com tempo (Figura 4.17b), devido provavelmente à rápida sedimentação, fenómeno que pode estar relacionado com as características e a própria natureza das partículas de pós de AlSi12 e de TiH<sub>2</sub>, nomeadamente com o tamanho médio das partículas 32  $\mu\text{m}$  e 7  $\mu\text{m}$ , e a densidade, 2,595 g/cm<sup>3</sup> e 3,727 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Este efeito é mais acentuado para suspensões com elevadas concentrações de sólidos (> 54%, Figura 4.17b), em que a viscosidade aparente diminui significativamente. Por exemplo para um teor de 56 vol.% de sólidos, a viscosidade aparente da suspensão passa de  $\sim 25.000$  cP para  $\sim 9.000$  cP, ao fim de 360 segundos. Neste trabalho, verificou-se que a queda da viscosidade aparente da suspensão com 49 vol.% de teor de sólidos é menos acentuada,



apresentando valores de viscosidade mais regulares, passando de um valor inicial de 262 cP para uma viscosidade de 164 cP, ao fim de 360 segundos. Desta forma, a quantidade de sólidos fixada para as etapas seguintes deste trabalho foi de 49 vol.%. Para ajustar a quantidade de dispersante NanoSperse AQ, partiu-se de uma suspensão com 49 vol.% de sólidos (mistura homogênea de AlSi12 e TiH<sub>2</sub>), dispersos em uma solução aquosa de 1,5 wt.% PVA, à qual se adicionaram diferentes quantidades deste dispersante, procedendo-se à medição da viscosidade (Figura 4.17c). Os resultados revelam uma diminuição imediata da viscosidade com a introdução de uma pequena quantidade de *Nanosperse AQ* (0.05 wt.%, Figura 4.17c), indicando a eficácia deste dispersante na estabilidade da suspensão, mesmo para as partículas de pós de liga AlSi12 e TiH<sub>2</sub>, mantendo-as em suspensão durante muito mais tempo. A viscosidade ótima foi considerada para as condições em que variação da viscosidade com o tempo não era significativa. Este valor foi atingido para a adição de 0.96 wt.% de *NanoSperse AQ*, em que o valor da viscosidade se manteve praticamente inalterável, i.e. os valores inicial e final foram respectivamente 87 cP e 84 cP (t = 360 segundos, Figura 4.17c).

## 4.5. Processamento e propriedades dos grânulos

As suspensões aquosas contendo todos os componentes e todos os aditivos de processamento para a obtenção de grânulos por aspersão e congelamento, foram preparadas contendo 49 vol.% de sólidos e de 0.96 wt.% de *NanoSperse AQ* em relação à massa de sólidos, condições ajustadas previamente (secção 4.4). Desta forma, a suspensão final contendo todos os componentes e todos os aditivos de processamento foi então preparada, compreendendo as seguintes etapas:

- (i) Preparação de uma solução aquosa de 1,5 wt.% de PVA;
- (ii) Preparação de uma mistura homogênea de pó de liga AlSi12 com 0.6 wt.% de pó de TiH<sub>2</sub> pré-oxidado (400°C, 180 min) usando um misturador de pós (*Turbula*) durante um certo intervalo de tempo (> 45 minutos);
- (iii) Medição do volume de solução de PVA necessário para preparar 50 cm<sup>3</sup> de uma suspensão contendo todos os componentes e um teor total de sólidos de 49 vol.%. Dispersão da mistura de pós (AlSi12 + 0.6 wt.% TiH<sub>2</sub> pré-oxidado)

- obtida na etapa (ii) numa porção da solução de PVA sob agitação mecânica e ultra-sónica com a ajuda do *NanoSpense AQ*:
- (iv) Dispersão separada dos MWCNTs funcionalizados com grupo carboxílicos (–COOH) numa outra porção da solução de PVA (1,5 wt.%) com a ajuda da quantidade requerida de *NanoSpense AQ* sob agitação mecânica e ultra-sónica;
  - (v) Junção das duas suspensões de modo a obter a suspensão final contendo todos os componentes e todos os aditivos de processamento contendo 49 vol.% de sólidos e um teor de *NanoSpense AQ* de 0,96 wt.%;
  - (vi) Homogeneização da suspensão final através de uma agitação lenta num moinho de rolos durante 72 horas usando uma relação de 1:1,5 entre o peso dos pós e o peso das bolas;
  - (vii) Granulação por aspersão e congelamento-liofilização de modo a obter grânulos homogêneos da mistura precursora.

Neste trabalho prepararam-se grânulos contendo 0,1 wt.% e 0,5 wt.% de MWCNTs, e ainda grânulos sem MWCNTs usados como termo de comparação. De acordo com a descrição feita na secção 3.3.1, os grânulos formados foram depois secos/liofilizados durante pelo menos 48 h, e posteriormente passados por um peneiro de 1000  $\mu\text{m}$  (através de um bico de aspersão de 1,2 mm), de forma a remover aglomerados de grânulos ou gotículas de suspensão mal formadas. A Figura 4.18 mostra exemplos de grânulos obtidos a partir das suspensões com 49 vol.% de sólidos.

O não entupimento dos orifícios de saída da suspensão do granulador, e o aspecto dos grânulos de forma predominantemente arredondada confirmam o ajuste adequado das propriedades reológicas das suspensões, através da escolha adequada dos aditivos de processamento (ex. PVA como ligante, *NanoSpense AQ* como dispersante) e das suas quantidades. Os grânulos assim obtidos foram caracterizados em termos de distribuição granulométrica e densidade. A Figura 4.19 apresenta a curva da distribuição granulométrica obtida pela técnica de peneiração, com  $D_{50}$  de aprox. 823,6  $\mu\text{m}$ .



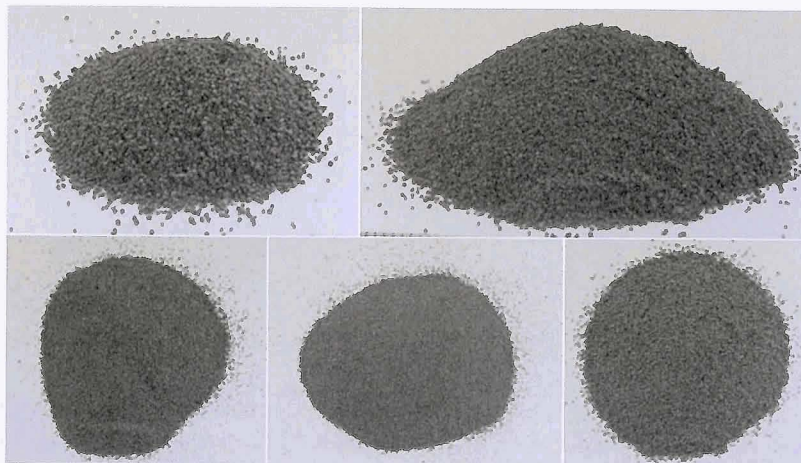


Figura 4.18. Aspecto de grânulos de diferentes granulometrias obtidos por granulação por aspersão e congelamento, seguido de liofilização e peneiração.

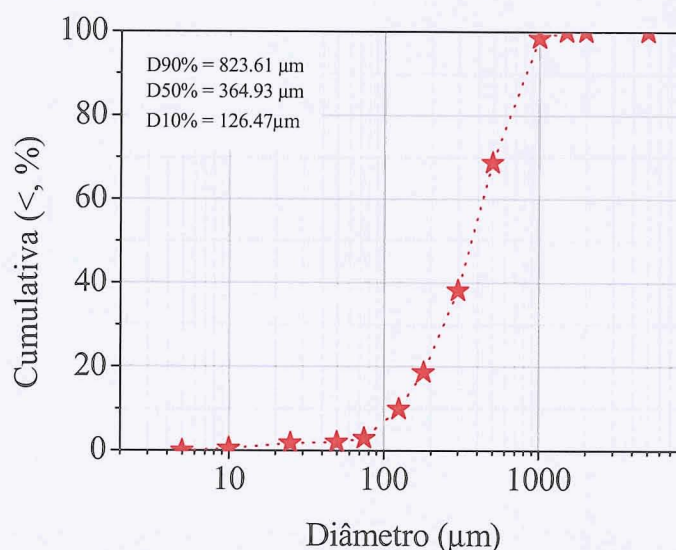


Figura 4.19. Curva da distribuição de grânulos precursores (contendo pós de AlSi7 e de  $\text{TiH}_2$ , e de 0,5 wt.% MWCNTS).

Os valores de densidade dos grânulos contendo 0 wt.%, 0,1 wt.% e 0,5 wt.% de MWCNTs, determinados com o picnômetro de Hélio, foram de  $2,545 \text{ g/cm}^3$ ,  $2,583 \text{ g/cm}^3$  e  $2,572 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente. Estes valores são ligeiramente inferiores à densidade estimada ( $2,602 \text{ g/cm}^3$ ) para a mistura de pós [AlSi12 ( $2,595 \text{ g/cm}^3$ ) + 0,6 wt.%  $\text{TiH}_2$  ( $3,727 \text{ g/cm}^3$ )]. Estas pequenas diferenças podem ser devidas a diversas causas, incluindo os pequenos contributos do PVA ( $1,19\text{--}1,31 \text{ g/cm}^3$ ) e dos MWCNTs ( $1,7\text{--}1,9 \text{ g/cm}^3$ ), bem como de alguma porosidade fechada nas partículas da liga AlSi12.

As características morfológicas dos grânulos com 0,5 wt.% de MWCNTs (G-05) e sem MWCNTs (G-0, usados com referência), observadas por SEM, podem visualizar-se

nas micrografias apresentadas nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente. Verifica-se que os grânulos, de tamanhos variados, são esféricos e compactos. Por outro lado, algumas zonas da superfície quando observadas com uma maior ampliação permitem identificar os diferentes componentes envolvidos (partículas de AlSi12, partículas de  $\text{TiH}_2$  e MWCNTs) e confirmam que eles se encontram uniformemente distribuídos.

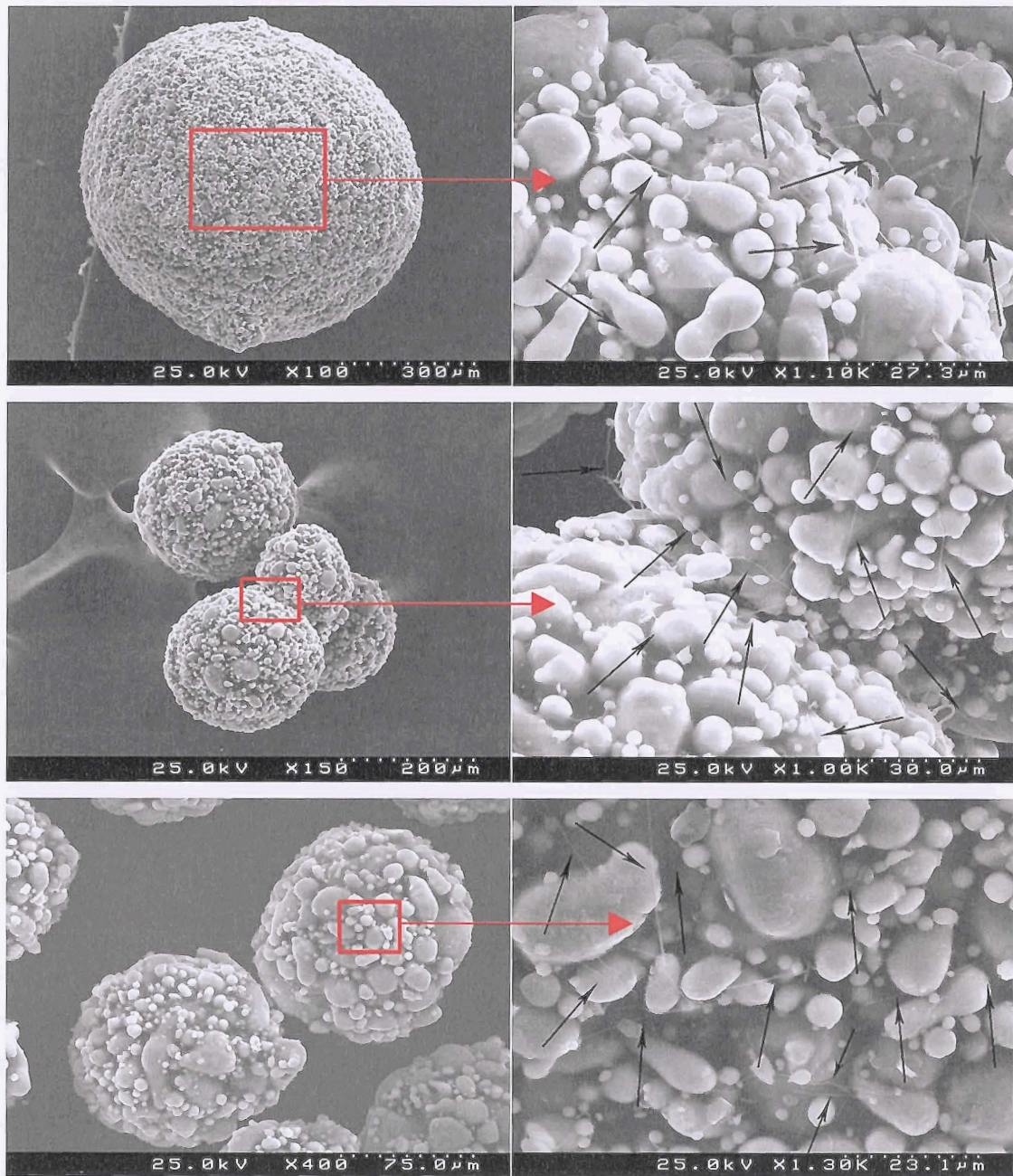


Figura 4.20. Micrografias obtidas por SEM de grânulos de diferentes tamanhos contendo 0,5 wt.% de MWCNTs funcionalizados com carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), (à esquerda); Aspectos detalhados da superfície dos grânulos (à direita) evidenciando a distribuição uniforme dos MWCNTs.



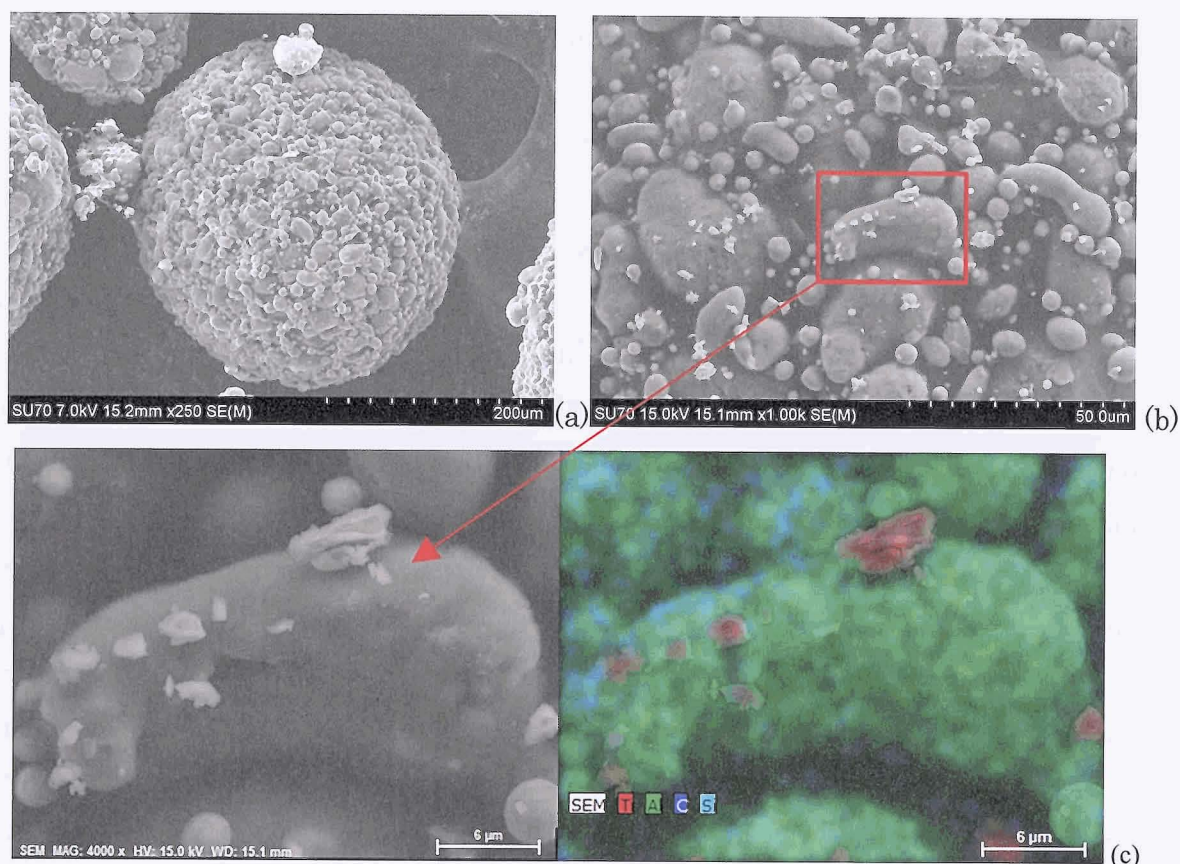


Figura 4.21. Micrografias de SEM mostrando o aspecto geral de um grânulo (G-0) (a); um detalhe da sua superfície (b); a mesma zona em (b) mas mais ampliada (c); e o mapa EDX que permite visualizar as partículas de  $\text{TiH}_2$  sobre uma partícula alongada de  $\text{AlSi}_{12}$ .

Como se pode visualizar através destas imagens, em particular as da superfície dos grânulos, todos os componentes envolvidos são detectados e observados na superfície dos grânulos (Figura 4.20b), em particular os nanotubos de carbono que se encontram bem dispersos e estendidos na mistura de pós de liga  $\text{AlSi}_{12}$  e de  $\text{TiH}_2$  (assinalados por setas). No caso, dos grânulos sem nanotubos apenas são visíveis as partículas de pó da liga  $\text{AlSi}_{12}$  e do  $\text{TiH}_2$  (Figura 4.21b e Figura 4.21c) de menor dimensão distribuídas sobre a superfície de uma partícula alongada de  $\text{AlSi}_{12}$  (tamanho médio de  $32 \mu\text{m}$ ). O elevado grau de homogeneidade dos componentes na suspensão aquosa é a condição chave para uma boa reprodutibilidade das características dos grânulos predominantemente de geometria quase-esférica (Figura 4.20 e Figura 4.21a). Os grânulos, apresentam uma distribuição alargada de tamanhos, inferiores a  $1000 \mu\text{m}$  (Figura 4.19), que está directamente relacionada com o diâmetro do bico de aspersão de  $1.2 \text{ mm}$ , e com o facto destes grânulos terem sido passados através de um peneiro com abertura de malha de  $1 \text{ mm}$  para remover

aglomerados de grânulos no final da granulação. A rugosidade da superfície dos grânulos está relacionada com as características (tamanho e forma) dos componentes envolvidos.

Estes resultados revelam que a técnica de granulação por aspersão, congelamento e liofilização é eficaz na preservação do elevado grau de homogeneidade conseguido nas suspensões de partida. As adequadas propriedades reológicas das suspensões comprovam que os aditivos de processamento foram bem seleccionados quer no que respeita à sua natureza, quer aos teores adicionados. Estas observações permitiram prosseguir o estudo com vista à optimização das condições de fabrico do material precursor a partir destes grânulos.

Para averiguar se a presença dos MWCNTs influenciava a cinética do processo de formação da espuma e/ou se originava a formação de compostos intermetálicos por reacção com a matriz de liga de alumínio, grânulos com e sem MWCNTs foram submetidos a análises térmicas em diferentes atmosferas (ar, argon e oxigénio) a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e as amostras assim tratadas foram depois analisadas por difracção de raios-X. Os resultados das análises térmicas apresentados na Figura 4.22 mostram que, embora as curvas de ATG/ATD apresentem perfis semelhantes, significando que as temperaturas a que ocorrem os eventos térmicos não variam muito com o tipo de atmosfera, a extensão das reacções depende muito da atmosfera envolvente. Com efeito, as variações de peso em atmosfera de ar são cerca do dobro, e cerca de dois terços, das registadas em atmosferas de argon e de oxigénio, respectivamente. A perda inicial de massa em todas as atmosferas é devida à degradação térmica do PVA. A decomposição térmica do  $\text{TiH}_2$ , com a libertação de hidrogénio, está evidenciada através de um pico endotérmico relativamente estreito e bem definido, centrado a cerca de 580°C. A oxidação do titânio (formação de  $\text{TiO}_2$ ) e dos componentes da liga  $\text{AlSi12}$ , explicam os ganhos de massa subsequentes, em extensões que dependem da abundância de oxigénio na atmosfera envolvente. Isso explica porque é que os ganhos de massa se podem ordenar pela seguinte ordem decrescente: oxigénio > ar > argon (Figs. 4.22).

Os difractogramas de raios-X dos grânulos, antes e depois de submetidos a tratamentos térmicos nas diferentes atmosferas, estão apresentados na Figura 4.23.



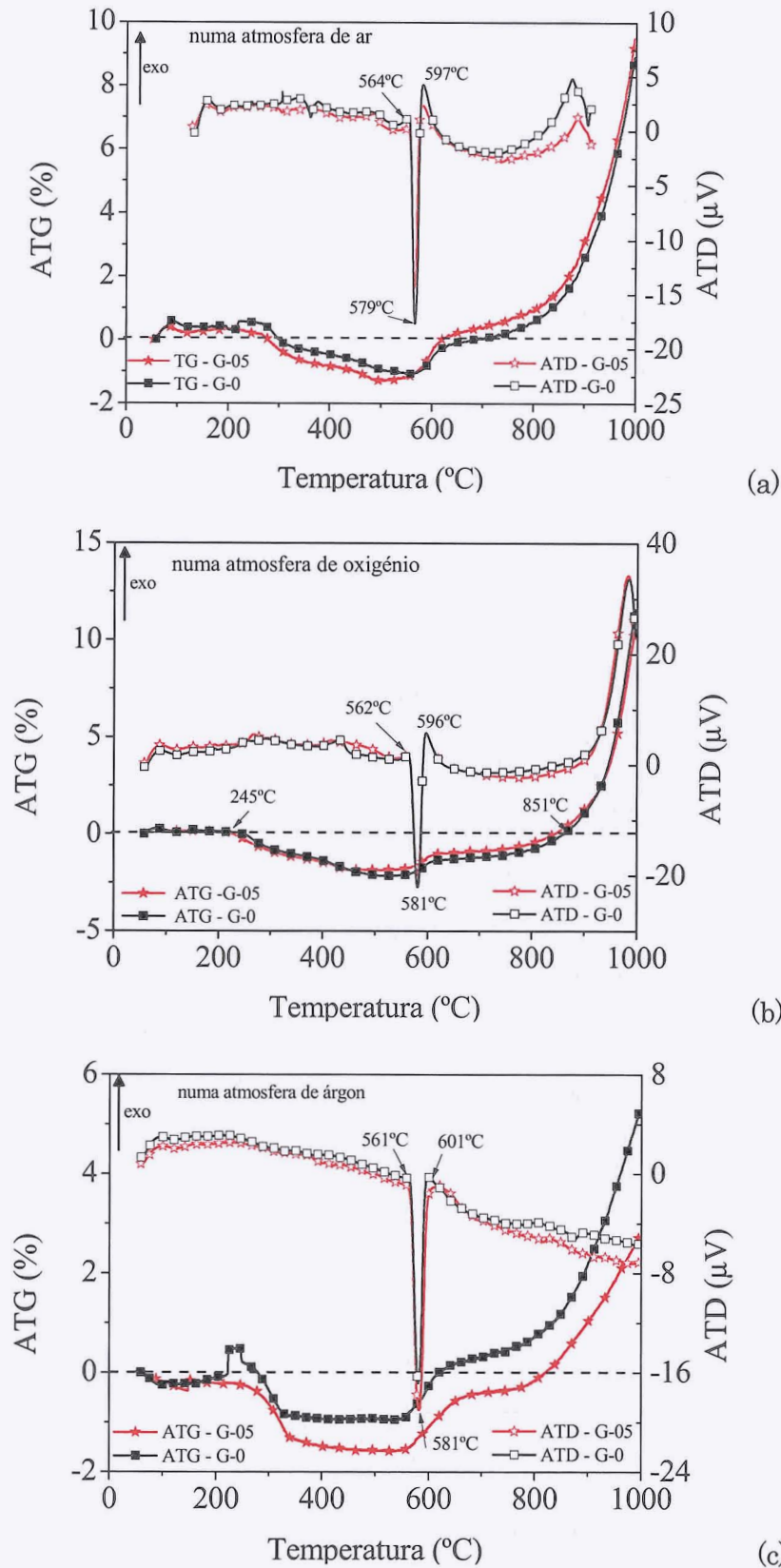


Figura 4.22. Curvas de ATG/ATD de grânulos, com e sem MWCNTs, submetidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosferas de ar (a); oxigénio (b); árgon (c).

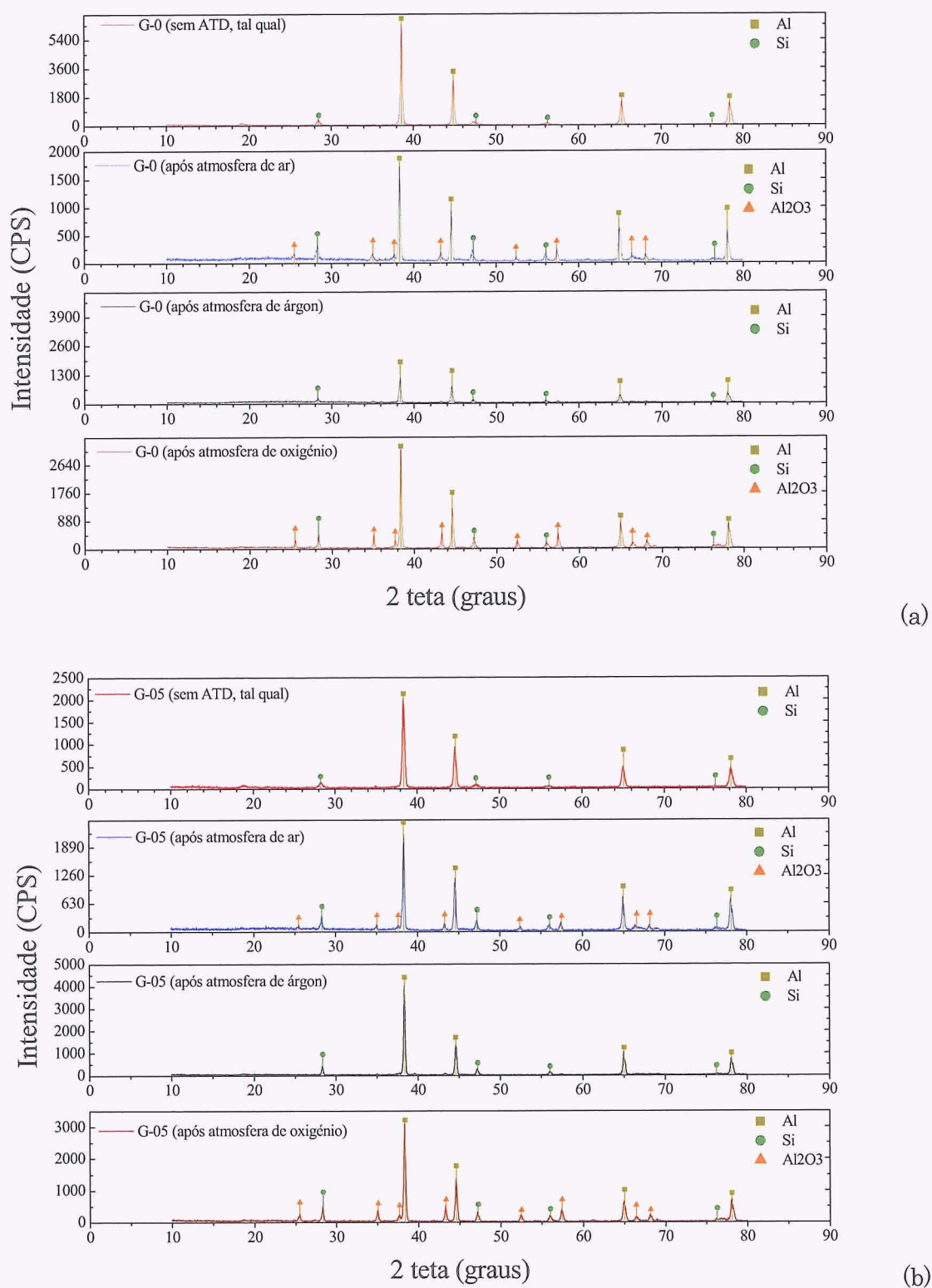


Figura 4.23. Espectros de difracção de raios-X de grânulos sem MWCNTs (G-0)(a); e com MWCNTs (G-05) (b), antes e depois de submetidos a tratamentos térmicos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosferas de ar, oxigênio e argon.



Os espectros de difracção de raios-X (Figura 4.23) identificaram claramente a ocorrência da oxidação dos pós de alumínio com a formação da alumina (óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A presença de óxidos de titânio ( $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}$ ) não foi detectada, provavelmente por o teor resultante estar abaixo do limite de detecção da técnica de DRX, considerando a reduzida percentagem (0,6 wt.%) de  $\text{TiH}_2$  usada. Também não foi possível detectar por DRX a formação de produtos intermetálicos indesejáveis como (ex.  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) envolvendo reacções entre os MWCNTs e a liga de  $\text{AlSi12}$ . A formação destes produtos poderia provocar danos irreversíveis nas paredes dos MWCNTs, que no caso de CNTs de parede simples são extremamente severos, provocando a perda da sua integridade estrutural [43]. A formação de produtos intermetálicos é comum em processos em que a dispersão dos nanotubos de carbono é feita no metal fundido e que requerem temperaturas mais elevadas [43]. Das análises de DRX feitas aos grânulos após as análises térmicas conduzidas até  $1000^\circ\text{C}$  em atmosferas diferentes não foi possível detectar qualquer formação de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , por comparação com as fichas de difracção JCPDS 01-071-3787(RDB) e 00-050-0740(RDB). Contudo, considerando a reduzida percentagem de MWCNTs nos grânulos (0,5 wt.%) a não detecção de compostos intermetálicos por DRX não comprova definitivamente que não se tenham formado. Mas a hipótese da não formação de compostos intermetálicos nas espumas metálicas é razoável tendo em conta que a temperatura máxima do processo é relativamente baixa quando comparada com os processos que envolvem a dispersão dos CNTs em metais líquidos.

## 4.6. Processamento e propriedades do material precursor

O material precursor para o fabrico das espumas metálicas é geralmente obtido por a combinação de uma ou mais técnicas de compactação a quente de uma mistura homogénea de pós de metal ou liga metálica que se pretende expandir, e uma pequena percentagem de um agente expensor (inferior a 1 wt.%) escolhido atendendo as características do pó metálico a expandir [10]. O grande desafio deste trabalho é desenvolver um processo de incorporação dos MWCNTs que garanta a sua distribuição uniforme na matriz metálica. Isso foi conseguido seguindo a metodologia descrita na secção 4.5. Esta permite uma boa dispersão de nanotubos de carbono na

mistura de pós de liga AlSi12 e de  $\text{TiH}_2$ , e preservar a sua integridade estrutural. Para estudar o efeito do teor de MWCNTs incorporado nas etapas do processo e nas propriedades finais das espumas metálicas, prepararam-se grânulos sem MWCNTs (G-0) e grânulos contendo diferentes teores de MWCNTs, 0,1 wt.% (G-01) e 0,5 wt.%(G-05).

O ajuste dos parâmetros do processo de fabrico deste material precursor a partir dos grânulos teve por base o trabalho realizado no âmbito de uma tese de mestrado anterior em que o material precursor preparado a partir de uma mistura de pós [59] de ligas de alumínio comercial e  $\text{TiH}_2$  usando uma combinação da prensagem a frio com a prensagem a quente.

Neste trabalho começou-se por replicar as condições de compactação no trabalho referido anteriormente (pressão máxima de 200 bar), e matriz de aquecimento especificamente construída para este fim [59], usando uma matriz/molde com 30 mm de diâmetro interno e 10 g de grânulos por amostra. Estes ensaios de ajuste das condições de compactação foram antecidos de testes preliminares usando apenas o pó da liga metálica AlSi12. A Figura 4.24 apresenta imagens dos diferentes materiais precursores obtidos a partir da mistura homogênea de pós (AlSi12 +  $\text{TiH}_2$ ), Figura 4.24a, e de grânulos de G-0 (Figura 4.24b) e de G-05 (Figura 4.24c). O ciclo de prensagem usado para o fabrico destes precursores foi o seguinte: exerceu-se uma prensagem de 200 bar durante 5 min a frio, aquecendo-se de seguida o prensado até  $400^\circ\text{C}$ , permanecendo a esta temperatura durante 40 minutos, seguida de uma prensagem de 200 bar durante 25 minutos a esta temperatura.



Figura 4.24. Materiais precursores obtidos a partir de mistura homogênea de pós (AlSi12 +  $\text{TiH}_2$ ) (a), de grânulos de G-0 (b) de grânulos de G-05 (c).

Estes resultados mostraram que mesmo na ausência de MWCNTs, a obtenção de amostras do material precursor de qualidade é mais difícil a partir de grânulos (Figura 4. 24a e Figura 4. 24b). As dificuldades de compactação tornaram-se ainda



mais evidentes com a adição dos MWCNTs como revela a Figura 4.24c para o caso da amostra (G-05).

As várias tentativas feitas para ultrapassar estas dificuldades, como por exemplo aumentar o tempo de prensagem a 400°C, revelaram-se ineficazes, levando à conclusão de que seria necessário aumentar a pressão de prensagem, para obter material precursor de qualidade, i.e., com integridade de forma e densidade suficientemente elevada [10]. Não existindo equipamento capaz de aplicar uma carga > 1,4 ton, foi necessário desenvolver uma nova prensa a quente com a capacidade de exercer forças até 20 ton (secção 3.3.3).

A concepção, o desenvolvimento e a construção constituíram tarefas adicionais não previstas inicialmente, mas cruciais para atingir o objectivo final deste trabalho de carácter inovador. Após o desenvolvimento desta prensa, procedeu-se ao ajuste dos parâmetros e à optimização do ciclo de prensagem (temperatura, tempo de estabilização e carga), em que os precursores eram avaliados em termos de densidade e microdureza *Vickers*. Os resultados apresentados na Figura 4.25 mostram claramente que a densidade e a microdureza *Vickers* do material precursor obtido a partir de grânulos aumentaram com a carga aplicada. A microdureza *Vickers* foi determinada por indentação em superfícies polidas como se mostra na Figura 4.26, de acordo com o descrito na secção 3.2.10.

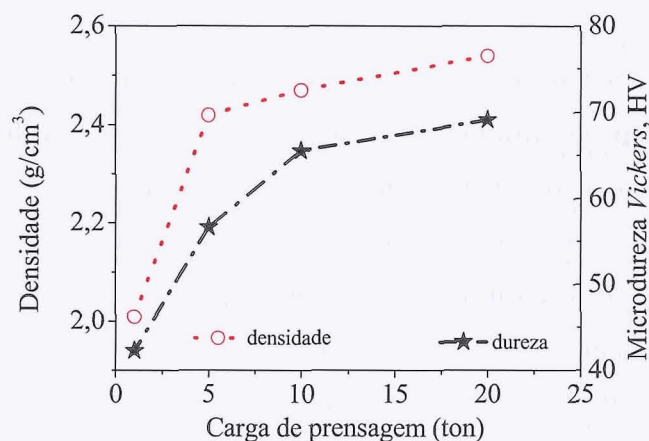


Figura 4.25. Variação da densidade e microdureza *Vickers* das amostras em função da carga aplicada.

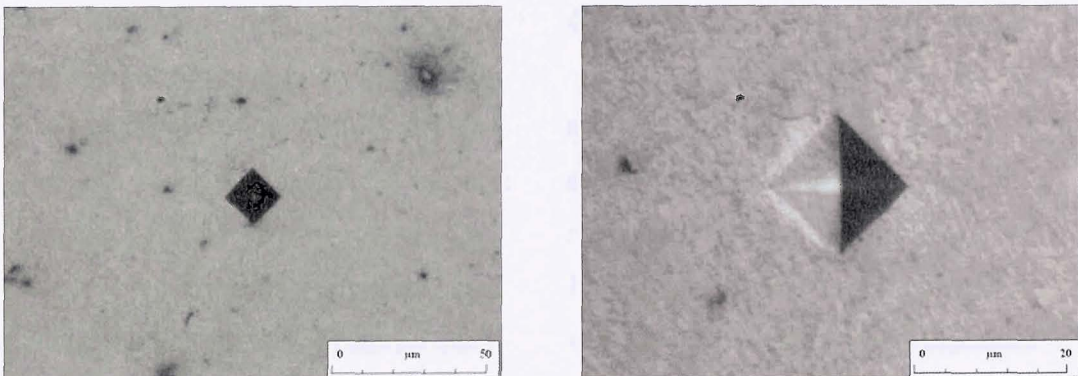


Figura 4.26. Visualização de uma indentação num material precursor obtido neste trabalho.

Tabela 4.1. Variação da densidade e da microdureza *Vickers* dos diferentes tipos de material precursor com a carga aplicada.

Material Precursor	Carga aplicada (ton)					
	1		10		20	
	Densidade±desvio padrão (g/cm³)	HV±desvio padrão	Densidade±desvio padrão (g/cm³)	HV±desvio padrão	Densidade±desvio padrão (g/cm³)	HV±desvio padrão
AlSi12	2,575 ± 0,040	88,63 ± 13,11	–	–	–	–
AlSi12 + TiH <sub>2</sub>	2,54 ± 0,085	–	–	–	2,64 ± 0,004	67,62 ± 1.53
Grânulos G-0	2,43 ± 0,044	67,46 ± 2,17	2,44 ± 0,074	63,66 ± 1.38	2,54 ± 0,017	67,78 ± 2,58
Grânulos G-05	2,42 ± 0,045	56,66±1,07	2,47 ± 0,06	65,56 ± 1,76	2,54 ± 0,03	69,18 ± 2.67

Os resultados deste estudo mostraram que a origem dos precursores, i.e., preparados a partir de grânulos ou de uma mistura de pós, influência o valor da carga a ser aplicada durante o ciclo de prensagem, verificando-se que para atingir valores de densidade idênticos é necessário exercer cargas muito mais elevados no caso de precursores a partir de grânulos. Por exemplo, precursores (prensados) de AlSi12 e de TiH<sub>2</sub> com uma densidade de 2.54 g/cm<sup>3</sup> podem ser preparados a partir de uma mistura de pós exercendo uma carga de apenas 1 ton, enquanto é necessário exercer uma carga de 20 ton para atingir estes valores de densidade quando se usa grânulos. Claramente, estes resultados ainda mostraram que na presença de pequenas quantidades de nanotubos de carbono nos grânulos (ex. 0.5 wt.%, corresponde ao G-05), estes não influenciam o valor da densidade final dos prensados obtidos (2,54 g/cm<sup>3</sup> para ambos G-0 e G-05, Tabela 4.1), mas pode provocar um ligeiro aumento da microdureza Vickers (69,18 HV e 67,78 para G-05 e G-0, respectivamente).



Os parâmetros de prensagem, como o tempo da prensagem inicial a frio (5 s–30 min), a temperatura de patamar (400–500°C), o tempo do patamar (5–45 min), a carga aplicada (1–20 ton) e o tempo de prensagem a quente (1 s–50 min) na qualidade do precursor foram avaliados. A qualidade das amostras de material precursor foi avaliada com base no seu aspecto (existência ou não de fendas), e nos respectivos valores de densidade e microdureza Vickers. Com o objectivo de diminuir o tempo da etapa de compactação a quente, alguns prensados foram preparados exercendo carga (pressão) durante o ciclo térmico de aquecimento.

Dos resultados obtidos nesta parte do estudo, pode concluir-se:

- (i) O tempo da prensagem a frio não é muito relevante, bastando que a força seja exercida por breves instantes (~1 s) para acomodar os grânulos e garantir um aquecimento uniforme durante o aquecimento da amostra sem carga aplicada.
- (ii) O tempo de aquecimento até à temperatura máxima, e de permanência neste patamar de temperatura, são dos parâmetros mais críticos para atingir materiais precursores densos. O tempo de permanência à temperatura máxima (~40 min) deve ser o suficiente para garantir a uniformidade térmica. A temperatura máxima (~400°C) não deve ser demasiado elevada para evitar a decomposição térmica prematura do TiH<sub>2</sub>.
- (iii) A carga não deve ser exercida durante todo o ciclo térmico.

Os resultados deste estudo de optimização das condições de compactação a quente permitiram seleccionar as melhores condições para produzir amostras de material precursor (30 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) com densidade adequada à obtenção de espumas a partir de 10 g grânulos. Estes eram vazados no molde colocado no interior da nova prensa a quente, sob uma carga de 20 ton em breves instantes (1 s), procedendo-se de seguida ao seu aquecimento rápido (14 minutos) até 400°C, e permanecendo a esta temperatura durante 40 minutos. Após este período de estabilização da temperatura, era exercida uma carga de 20 ton durante 10 minutos. O tempo total de prensagem com esta nova prensa foi assim de 65 min, em vez de 95 min usados na prensa anterior. A Figura 4.27 apresenta imagens de amostras de materiais precursores obtidos usando este ciclo de prensagem optimizado.

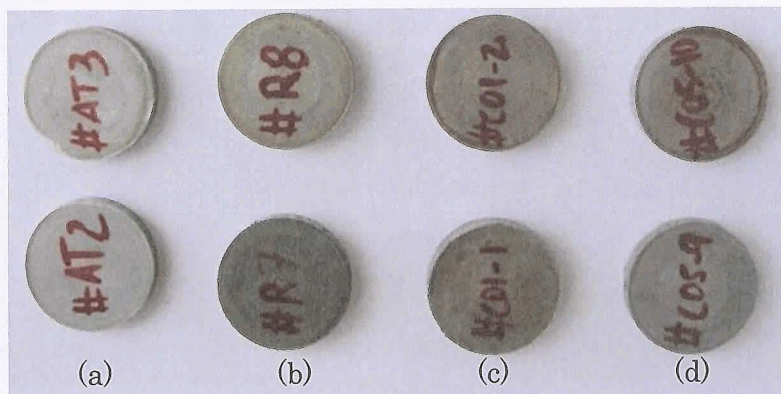


Figura 4.27. Amostras de materiais precursores (30 mm de diâmetro e 5 mm de espessura) obtidas a partir da mistura de pós (#AT2 e #AT3, a), de grânulos G-0 (#R7 e #R8, b), de grânulos G-01 (#C01-1 e #C01-2, c), e de grânulos G-05 (#C05-9 e #C05-10, d).

As amostras contendo MWCNTs foram fracturadas e as superfícies de fractura foram observadas por SEM para averiguar se os nanotubos de carbono poderiam ou não ser visualizados, e tirar ilações acerca da sua distribuição e integridade estrutural. Os dois conjuntos de micrografias correspondentes às amostras derivadas dos grânulos G-0 e G-05 (Figura 4.28) apresentam características bem distintas. Os nanotubos de carbono (assinalados por setas, na Figura 4.28) podem ser facilmente visualizados nas imagens SEM da amostra G-05, especialmente na de maior ampliação.

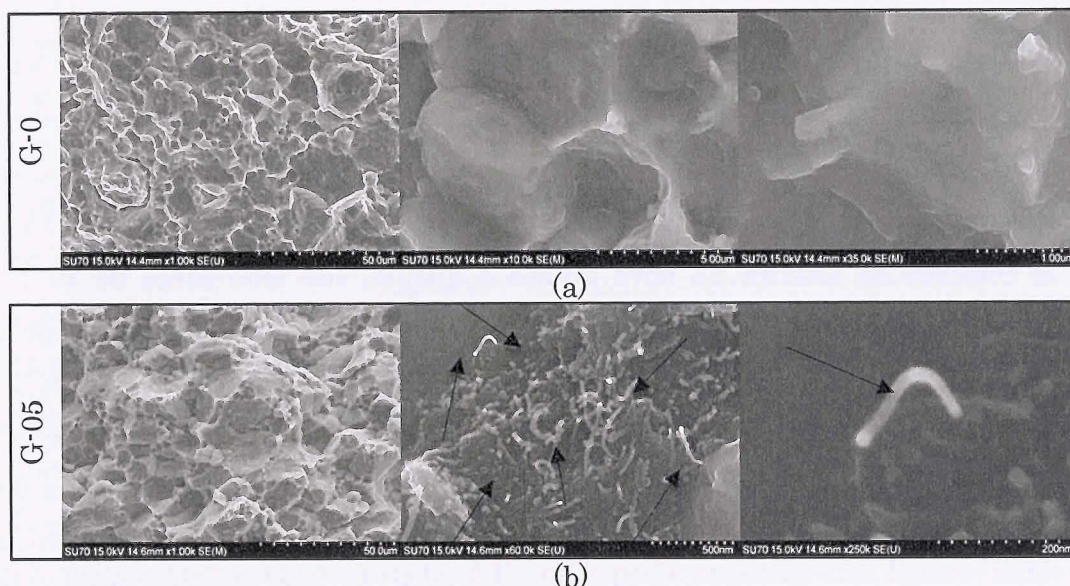


Figura 4.28. Morfologia das superfícies de fractura de amostras de materiais precursores obtidos a partir de grânulos G-0 (a) e G-05 (b).



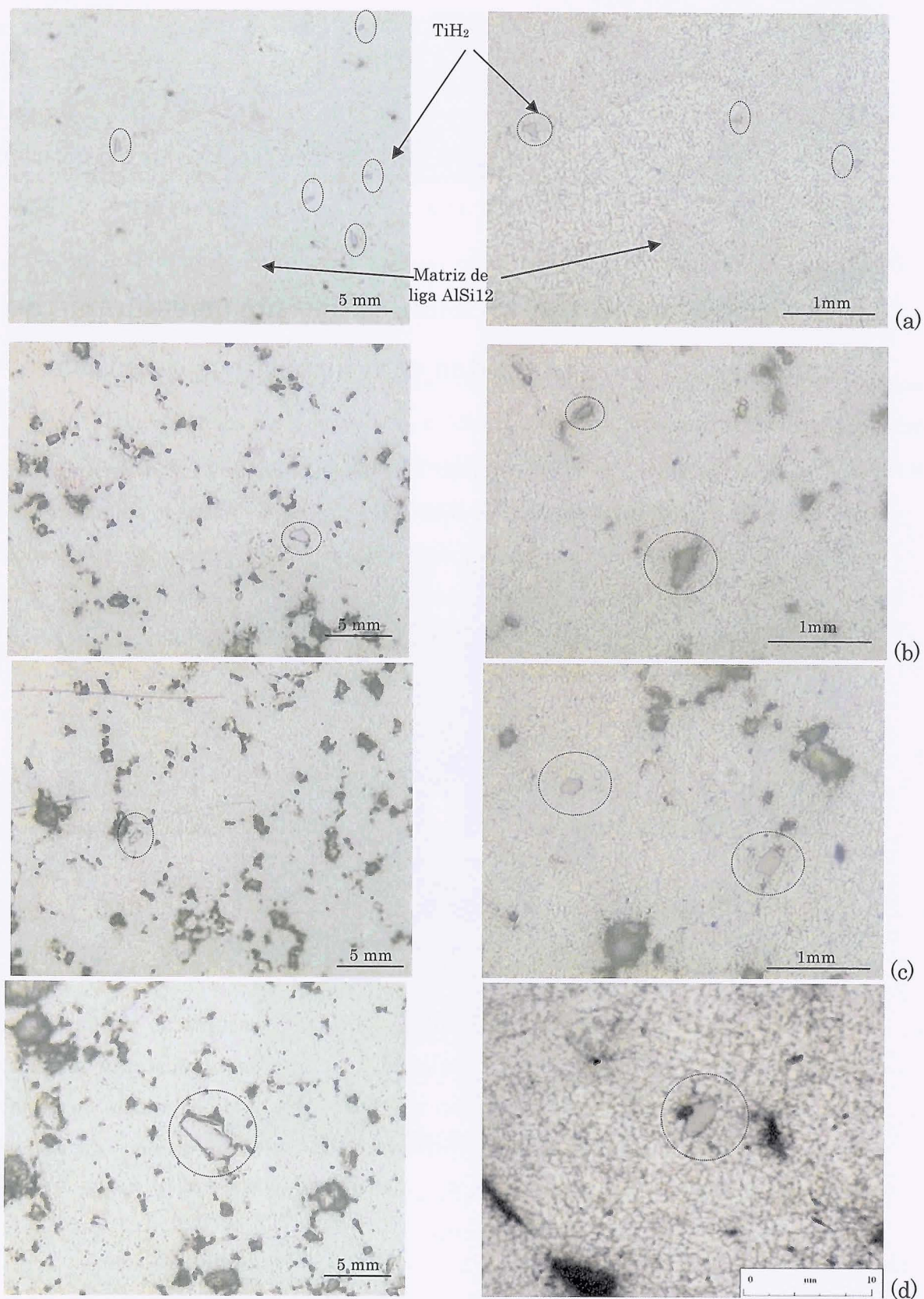


Figura 4.29. Amostras de materiais precursores obtidos a partir da simples mistura homogênea de pós de AlSi12 e  $\text{TiH}_2$  (a), a partir de grânulos sem MWCNTs (b) e com 0.1 wt.% (c) e 0.5 wt.% de MWCNTs (d), observados usando o microscópio óptico.

A distribuição das partículas de  $\text{TiH}_2$  na matriz metálica de  $\text{AlSi12}$ , nos materiais precursores é facilmente observada em amostras polidas por microscopia óptica (Figura 4.29). No entanto, verificou-se que o polimento das amostras derivadas dos grânulos provoca o arrancamento do material, que nas imagens ópticas corresponde às regiões mais escuras.

#### 4.7. Processamento e propriedades das novas espumas de liga de alumínio reforçadas com nanotubos de carbono

As espumas de liga  $\text{AlSi12}$  foram obtidas usando um forno pré-aquecido a  $700^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos, seguido de arrefecimento ao ar, obtendo-se assim sólidos altamente porosos, com uma estrutura interna formada de poros celulares fechados de geometria predominantemente esférica como se visualiza na Figura 4.30.

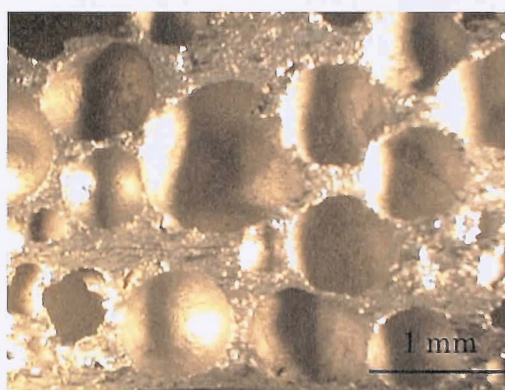


Figura 4.30. Estrutura interna das espumas metálicas.

A cinética do processo de expansão das amostras precursoras obtidas a partir dos grânulos contendo CNTs foi estudada pela técnica de microscopia térmica. A Figura 4.31 apresenta imagens representativas do processo de expansão do material precursor obtido a partir de grânulos G-05. A expansão bidimensional do material, calculada usando o ImageJ foi de  $(A/A_0)_{\max} = 1.97$ , em que  $A_0$  e  $A$  são as áreas projectadas, inicial e final, respectivamente.





Figura 4.31. Imagens representativas do processo de expansão do material precursor G-05 aquecido a 10 °C/min, obtidas por microscopia térmica.

Estas observações são consistentes com os resultados de análise térmica (ATG/ATD) realizados aos pós de  $\text{TiH}_2$  e  $\text{AlSi12}$ , nomeadamente, com as temperaturas de decomposição térmica do  $\text{TiH}_2$  pré-oxidado e de fusão da liga  $\text{AlSi12}$  verificados a cerca de 586°C (Figura 4.3) e 550°C (Figura 4.11), respectivamente.

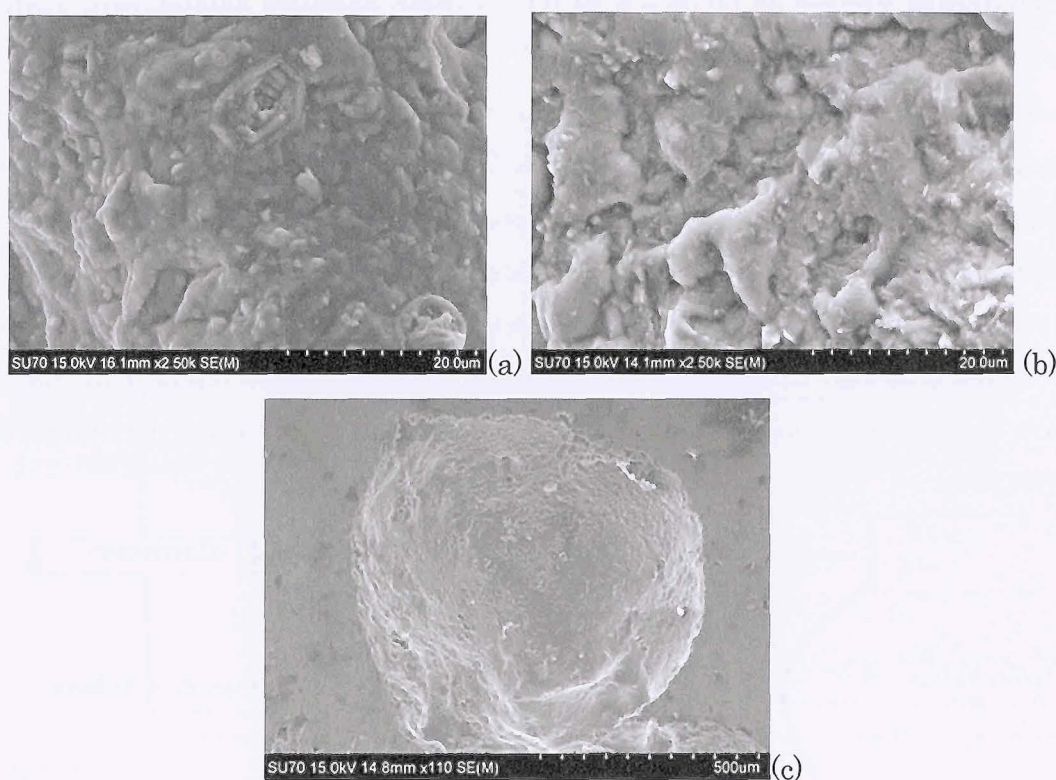


Figura 4.32. Superfícies da parede celular de poros de espumas G-0 (a) e G-05 (b, c).

Com estas ampliações não é possível visualizar os MWCNTs nas paredes dos poros da espuma (Figura 4.32). Contudo, observações feitas com maiores ampliações (Figura 4.33) permitem observar claramente os MWCNTs e que os mesmos se encontram uniformemente distribuídos na matriz metálica.

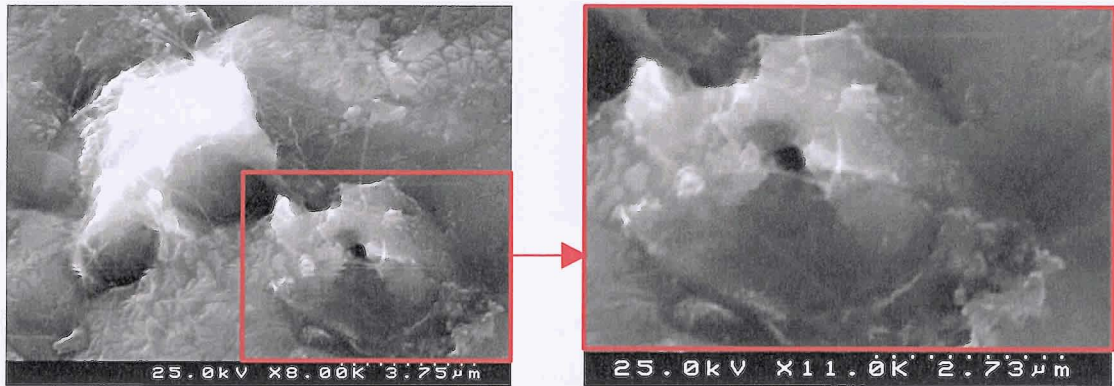


Figura 4.33. Micrografias SEM da superfície interna de um poro de uma espuma G-05 revelando a presença dos nanotubos de carbono e da sua distribuição homogênea na matriz.

As microdurezas Vickers foram determinadas nas paredes celulares de espumas metálica derivadas dos grânulos G-0 e G-05, tal como representado esquematicamente na Figura 4.34. As espumas G-0 apresentaram um valor médio de microdureza Vickers de  $60.08 \pm 5.18$  HV. O valor médio de microdureza medido para as espumas G-05 foi de  $93.4 \pm 19.30$  HV, atingindo valores discretos de 135 HV. Os resultados obtidos demonstram que os nanotubos de carbono conferem uma melhoria na microdureza das espumas de AlSi12. O elevado desvio padrão pode atribuir-se à pequena quantidade de MWCNTs incorporada, e a probabilidade de a indentação ser feita sobre os MWCNTs ou na sua vizinhança ser aleatória. A microdureza de um prensado de apenas liga de AlSi12 foi também determinada, apresentando um valor de  $66.6 \pm 2.96$  HV. Este desvio padrão muito baixo suporta a hipótese acima sugerida para a explicação dos maiores valores determinados nas espumas reforçadas com MWCNTs.

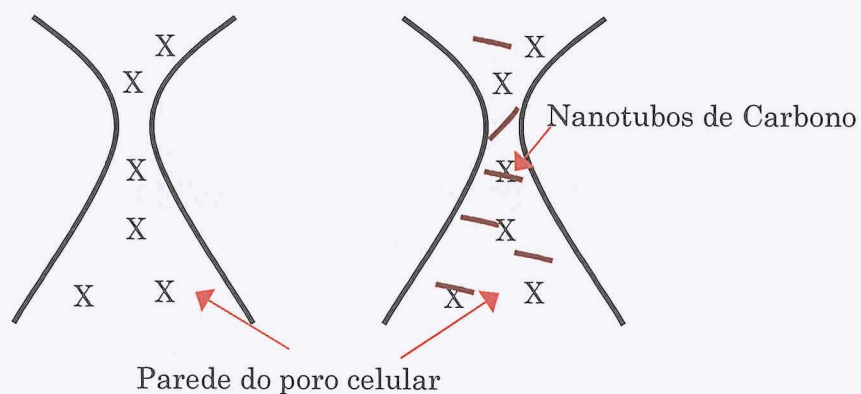


Figura 4.34. Representação esquemática da indentação (indicada pela letra X) em paredes celulares de espumas de AlSi12 não reforçada (G-0) e reforçada nanotubos (G-05).



## 4.8. Comparação entre o método tradicional de fabrico espumas metálicas e o novo método

As diferenças entre o método tradicional de fabrico de espumas metálicas e o novo método de fabrico incorporando nanotubos de carbono como reforço estão resumidas na Figura 4.35. Ambos se baseiam no método vulgar de pulverotecnologia. A novidade do novo método reside principalmente na etapa de preparação dos grânulos com todos os ingredientes misturados de forma homogênea.

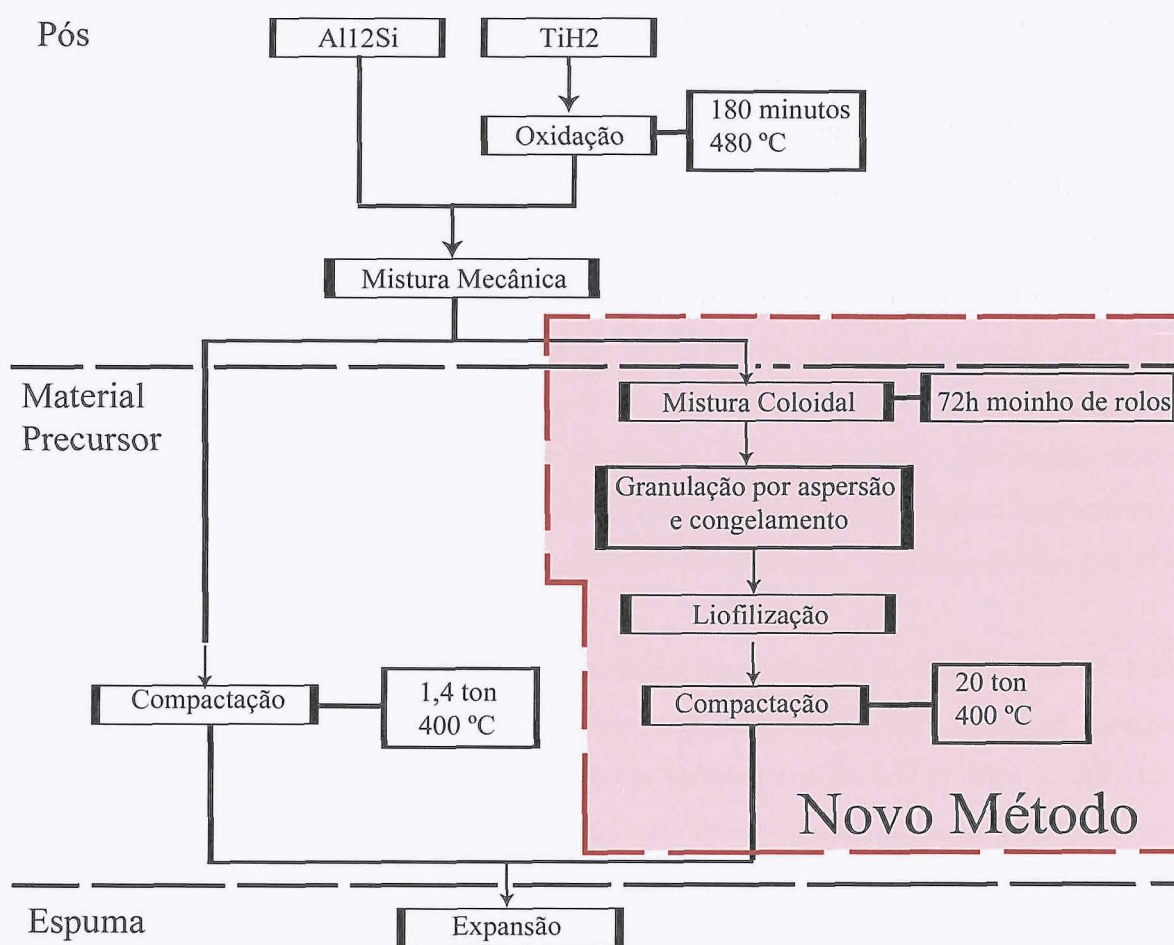


Figura 4.35. Proposta de novo processo de fabrico de espumas de alumínio reforçadas com MWCNTs

Como se pode observar, este novo processo de fabrico pode ser dividido em três grandes etapas: (i) preparação de grânulos esféricos; (ii) preparação de material precursor; (iii) formação da espuma propriamente dita.

A primeira etapa consiste na granulação por aspersão, congelamento e liofilização de uma suspensão bem dispersa contendo todos os componentes envolvidos (pós de metal, de agente expensor e os nanotubos de carbono) e os aditivos de processamento (dispersante e ligante). As propriedades reológicas desta suspensão devem ser adequadas para não provocar o entupimento do bico de aspersão e as tubagens. A etapa de liofilização é essencial para garantir que água é eliminada no estado sólido para não comprometer ou reverter o elevado estado de homogeneidade conseguido na suspensão de partida. Só o cumprimento rigoroso destas duas primeiras etapas permite obter materiais precursores com propriedades reprodutíveis nas etapas subsequentes do processo de compactação a quente e de caracterização das espumas fabricadas.



## Capítulo 5

# Considerações finais

O principal objectivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia que permitisse fabricar uma nova classe de espumas metálicas reforçadas com MWCNTs, garantindo uma boa dispersão dos MWCNTs na mistura inicial de pós (liga de alumínio + agente expensor + MWCNTs) e, consequentemente, na matriz metálica do material precursor e da espuma formada. Mais ainda, pretendia-se que MWCNTs mantivessem a sua integridade estrutural durante as sucessivas etapas do processo, isto é, que o método garantisse a sua não degradação química e mecânica. A boa dispersão e a preservação da integridade estrutural dos nanotubos garantem a obtenção de espumas metálicas com melhores propriedades mecânicas comparadas com as actuais espumas.

Os resultados demonstraram a eficácia do novo método de fabrico desenvolvido em que a técnica de granulação por aspersão, congelamento e liofilização se mostrou eficaz para dispersar os nanotubos de carbono na mistura de pós de liga de AlSi12 e de TiH<sub>2</sub>, a partir de suspensões aquosas com elevadas concentrações de sólidos, e com propriedades reológicas de pós de diferentes naturezas, formas (esféricos e/ou alongados, angulares, tubulares) e tamanhos (escalas micro e nanométrica). Esta técnica permitiu preparar grânulos com elevada homogeneidade em que os MWCNTs se encontram estendidos e isolados uns dos outros, i.e., sem formação de aglomerados. Este método constitui assim um dos aspectos inovadores deste trabalho, pois nunca tinha sido antes aplicado ao fabrico de espumas metálicas.

Os resultados demonstraram que a presença dos MWCNTs na matriz metálica destas novas espumas confere melhoria nas suas propriedades mecânicas. A microdureza das novas espumas de AlSi12 reforçadas com 0,5 wt.% MWCNTs aumentou em média cerca de 56%, atingindo alguns valores máximos discretos de cerca de 125% relativamente ao das espumas não reforçadas.

Os valores de microdureza *Vickers* das espumas reforçadas apresentaram desvios padrão relativamente elevados, sendo essa variabilidade derivada da pequena percentagem de MWCNTs (máx. 0,5 wt.%), e do carácter aleatório quanto ao sítio onde eram efectuadas as medidas (maior ou menor proximidades dos MWCNTs).

Não foi possível detectar a formação de produtos indesejáveis (ex.  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ). Isso não permite concluir com firmeza que essa formação não ocorre, uma vez que se ocorresse, a sua presença poderia ficar abaixo dos limites de detecção pelas técnicas de caracterização utilizadas. Contudo, a formação de  $\text{Al}_4\text{C}_3$  é altamente improvável considerando que a temperatura máxima do processo foi limitada a 700°C, muito inferior às utilizadas em processos que envolvem a dispersão dos MWCNTs em metais líquidos de baixa viscosidade.

Verificou-se também que a presença de MWCNTs até percentagens  $\leq 0,5$  wt.% não altera a cinética do processo de expansão (formação da espuma), nem a obtenção de espumas com poros fechados de geometria esférica, que está relacionado com o facto dos mecanismos de fusão do metal e a decomposição térmica ocorrerem em simultâneo.

Os resultados obtidos no âmbito deste trabalho são muito promissores. Ficou demonstrado que os nanotubos podem ser bem dispersos na suspensão inicial, que o grau de homogeneidade assim obtido é preservado ao longo das etapas subsequentes do processo, permitindo obter espumas metálicas em que os MWCNTs se encontram distendidos e não aglomerados nem danificados, mantendo a sua integridade estrutural na matriz metálica da espuma.



## Capítulo 6

# Sugestões

Este é um trabalho de investigação pioneiro e inovador foi realizado em poucos meses. Apesar dos avanços significativos que foram conseguidos durante a sua execução, relativamente ao estado da arte, ficaram ainda alguns aspectos por explorar de forma mais aprofundada, os quais precisam de ser investigados em maior detalhe em trabalhos futuros. Um desses aspectos prende-se com a avaliação das propriedades mecânicas das espumas reforçadas e dos mecanismos de deformação através de ensaios mecânicos adequados (à compressão). Outra sugestão imediata vai no sentido de se avaliar o efeito da adição de percentagem de MWCNTs mais elevadas e determinar o limite máximo exequível para a obtenção de espumas metálicas homogêneas, bem como nas propriedades mecânicas e os mecanismos de deformação dessas espumas. Outros efeitos que interessaria estudar incluem:

- (i) O uso de MWCNTs com diferentes características e, principalmente, funcionalizados com diferentes grupos funcionais;
- (ii) A incorporação de outros materiais nanoestruturados à base de carbono;
- (iii) Novos meios de dispersão e novos dispersantes;
- (iv) Novas misturas de pós de metal e de agente expensor em termos de composição química e distribuição granulométrica;
- (v) Novas técnicas de compactação a quente para obter materiais precursores.





# Bibliografia

1. M.A. De Meller. Patente Francesa; 615 147, (1925).
2. J. Banhart. Light-Metal Foams-History of Innovation and Technological Challenges. *Advanced Engineering Materials*, 18; 15(3):82–111, (2013).
3. B. Sosnick. Patente Estados Unidos, 2 434 775, (1947).
4. B. Sosnick. Patente Estados Unidos, 2 553 016, (1951).
5. J. C. Elliott. Patente Estados Unidos, 2 751 289, (1956).
6. I. Duarte, A. Ferreira e J. Banhart. Espumas Metálicas - Processos de Fabrico, propriedades e aplicações : Parte I - Processos de fabrico. *Ciência Tecnologia dos Materiais*. 14(2/3): 27–34, (2002).
7. L-P. Lefebvre, J. Banhart e D.C. Dunand. Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments. *Advanced Engineering Materials*, 10(9): 775–87, (2008).
8. J. Banhart. Metal Foams—from Fundamental Research to Applications. *Frontiers in the Design of Materials*. 279– 89, (2007).
9. I. Duarte e M. Oliveira. Chapter 3. Aluminium alloy foams: production and properties. In: Kondoh K, editor. *Powder Metallurgy*. Rijeka: InTech, *Rijeka*, p. 47-72, (2012).
10. I. Duarte. Espumas metálicas: processo de fabrico, caracterização e simulação numérica. Tese PhD, FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, (2005).
11. M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson e H.N.G. Wadley. Metal foams: a design guide. *Butterworth-Heinemann*, (2000).
12. J. Banhart. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science*; 46(6): 559–632, (2001).

13. T. Miyoshi, M. Itoh, S. Akiyama e A. Kitahara. ALPORAS aluminum foam: production process, properties, and applications. *Advanced Engineering Materials*, 71(4): 179–83, (2000).
14. I. Duarte e J. Banhart. A study of aluminium foam formation—kinetics and microstructure. *Acta Materialia*, 48:2349–62, (2000).
15. M. Mukherjee. Evolution of metal foams during solidification. *Technischen Universität Berlin*, Berlin, (2009).
16. I. Duarte, M. Santos e M. Vide. Processo contínuo de produção de peças e protótipos em espumas metálicas. *Ingenium, II série.*, 104 (Março/Abril): 78–80, (2008).
17. F. Baumgärtner, I. Duarte, J. Banhart. Industrialization of Powder Compact Foaming Process. *Advanced Engineering Materials*, 2(03):168–74, (2000).
18. I. Duarte, J. Banhart, A. Ferreira e M. Santos. Foaming around fastening elements. *Materials Science Forum*, 516: 712–717, (2006).
19. I. Duarte, M. Vesenjak, L. Krstulović-Opara. Dynamic and quasi-static bending behaviour of thin-walled aluminium tubes filled with aluminium foam, *Composite Structures*, 109: 48–56, (2014).
20. I. Duarte, M. Vesenjak, L. Krstulović-Opara, I. Anžel e J. Ferreira. Manufacturing and bending behaviour of in situ foam-filled aluminium alloy tubes, *Materials & Design*, DOI: 10.1016/j.matdes.2014.04.082, (2014).
21. I. Duarte, M. Vesenjak, L. Krstulović-Opara. Variation of quasi-static and dynamic compressive properties in a single aluminium foam block, *Materials Science and Engineering: A* 616, 616: 171–82, (2014).
22. I. Duarte, M. Oliveira, F. Garcia-Moreno, M. Mukherjee e J. Banhart. Foaming of AA 6061 using multiple pieces of foamable precursor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Elsevier*, 438: 47–55, (2013).
23. H.P. Degischer, B. Kriszt. Handbook of cellular metals: production, processing, applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, (2002).
24. I. Duarte, M. Santos. FCEM- Desenvolvimento do processo tecnológico de produção de espumas metálicas em contínuo. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 19 (1/2): 79–82, (2007).
25. Fraunhofer Institute for Manufacturing Technology and Advanced Materials IFAM; Offenzellige Metallschäume [Web page] acessado a 25 Março 2014



- [http://www.ifam.fraunhofer.de/de/Dresden/Zellulare\\_metallische\\_Werkstoffe/offene\\_zellige\\_metallschaume/eigenschaften.html](http://www.ifam.fraunhofer.de/de/Dresden/Zellulare_metallische_Werkstoffe/offene_zellige_metallschaume/eigenschaften.html), (2014).
26. Erg Materials & Aerospace Corporation, (2011).
  27. Cymat Technologies. Apresentação Investor 09, (2009).
  28. N. Dukhan. Metal Foams: Fundamentals and Applications, Lancaster (Pennsylvania): *DEStech Publications, Inc.*, (2013).
  29. A. Tiwari e S. Shukla. Advanced Carbon Materials and Technology, New Jersey: *John Wiley & Sons*, (2013).
  30. A. Oberlin, M Endo, T Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *Journal of Crystal Growth*, 32(3): 335-349, (1976).
  31. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354: 56–8, (1991).
  32. D. Bethune, C. Klang e M. De Vries. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, 363: 605–7, (1993).
  33. K. Balasubramanian, M. Burghard. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*, 1(2): 180–92, (2005)
  34. T. Burchell. Carbon materials for advanced technologies, Oxford: *Elsevier*, (1999).
  35. P. Harris. Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications, Cambridge: *Cambridge University Press*, (2009)
  36. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e P. Avouris. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications, Berlin: *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, (2001).
  37. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco e M. Prato. Chemistry of carbon nanotubes. *Chemical reviews*, 106(3): 1105–36, (2006).
  38. Z. Han e A. Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites, A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7): 914–44, (2011).
  39. T. Yamamoto, K. Watanabe, E.R. Hern. Mechanical Properties, Thermal Stability and Heat Transport in Carbon Nanotubes, *Carbon nanotubes*, 195: 165–95, (2008).
  40. A. Jorio, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications, *Heidelberg: Springer-Verlag GmbH*, (2007).

41. A. Esawi., K. Morsi. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(2): 646–50, (2007).
42. P. Harris. Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*, 49(1): 31–43, (2004).
43. S. Tjong. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Materials Science & Engineering Reports*, 74(10): 281–350, (2013).
44. A. Agarwal, S. Bakshi e D. Lahiri. Carbon Nanotubes-Reinforced Metal Matrix Composites, Boca Raton: *Taylor and Francis Group*, (2011).
45. J. Benjamin. Mechanical alloying. *Scientific America*, 234: 40–48, (1976).
46. J. Liao, M-J. Tan. Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use. *Powder Technology*, 208(1): 42–48, (2011).
47. Z.Y. Liu, S.J. Xu, B.L. Xiao, P. Xue, W.G. Wang, Z.Y. Ma. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43(12): 2161–2168, (2012).
48. L. Jiang, G. Fan, Z. Li, X. Kai, D. Zhang, Z. Chen, et al. An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder. *Carbon*, 49(6): 1965–1971, (2011).
49. R. Shadakshari, K. Mahesha e H.B. Niranjana. Carbon Nanotube Reinforced Aluminium Matrix Composites – A Review. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 1(2): 206–13. (2012).
50. R. Rastogi, R. Kaushal, S.K. Tripathi, A.L. Sharma, I. Kaur e L.M. Bharadwaj. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *Journal of colloid and interface science*, 328(2): 421–428, (2008).
51. H. Nalwa. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Five-Volume Set, *Academic Press*, (1999).
52. S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review, *International Materials Reviews*, 55(1): 41–64, (2010)
53. O. Carvalho, G. Miranda, D. Soares, F.S. Silva. CNT-reinforced aluminum composites: processing and mechanical properties, *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 25(2): 75–78, (2013).
54. NanoLab. [www.nano-lab.com](http://www.nano-lab.com), (2014).



55. I. Duarte, J.M.F. Ferreira. 2D Quantitative Analysis of Metal Foaming Kinetics by Hot-Stage Microscopy. *Advanced Engineering Materials*, 16(1): 33–9, (2014).
56. I. Duarte, J.M.F. Ferreira. Evolution of Metallic Foams Using Hot-stage Microscopy. *Procedia Materials, Science*, 4(2000): 239–44, (2014).
57. T. Ferreira, W. Rasband. ImageJ User Guide IJ 1.46r. Bioimage Informatics, (2012).
58. PowderPro. Freeze Granulation, 1–2, (2013).
59. B. Lopes. Development of precursors to produce metallic foams. Tese de Mestrado da Universidade de Aveiro, (2011).
60. T. Neu, M. Mukherjee, F. Garcia-Moreno, J. Banhart. Magnesium and magnesium alloy foams. In proceedings: *7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams*, MetFoam 2011, Busan, Korea, September 18–21, 133–40, (2011).
61. C. Bernal, A. Couto, S. Breviglieri, E. Cavalheiro. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. *Química Nova*, 25(5): 849–855, (2002).
62. M. Wiśniewska. The temperature effect on electrokinetic properties of the silica-polyvinyl alcohol (PVA) system. *Colloid and polymer science*, 289(3): 341–344, (2011).
63. E. Francisco, D. Cruz, Y. Zheng, E. Torres, W. Li, W. Song. Zeta Potential of Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in Presence of poly (vinyl alcohol) Hydrogel. *International Journal of Electrochemical Science*, 7: 3577–90, (2012).